

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

FÁBIO ELYSEU

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICA VERMELHA POR
MONOQUEIMA RÁPIDA A PARTIR DE MASSAS
COMPOSTAS POR ARGILOMINERAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.

CRICIÚMA 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

E52d Elyseu, Fábio.

Desenvolvimento de cerâmica vermelha por monoqueima rápida a partir de massas compostas por argilominerais / Fábio Elyseu ; orientador: Adriano Michael Bernardin. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

126 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

1. Cerâmica vermelha - Monoqueima rápida. 2. Cerâmica (Tecnologia). 3. Argila. I. Título.

CDD. 22. ed. 666.3

Fábio Elyseu

Desenvolvimento de cerâmica vermelha por monoquímica rápida a partir de massas compostas por argilominerais.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC.

Criciúma, SC, 31 de março de 2014.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Fernando Pelisser

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Fábio Angelotto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Marcelo Dal Bó

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, amigos, colegas do Grupo de Materiais Cerâmicos e ao meu orientador pelo apoio, força, incentivo e amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e muitas bênçãos alcançadas, por me guiar nos momentos difíceis e obscuros, por me fortalecer de forma a superar todas as dificuldades encontradas durante este percurso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência e por ser um exemplo de profissional competente e dedicado.

Ao programa de Pós-graduação PPGCEM da UNESC, qual disponibilizou todo o apoio necessário a realização deste trabalho, proporcionando o alcance dos objetivos traçados no início da pesquisa.

A minha esposa Michele e meu filho Fábio Jr., que amo e admiro, por serem companheiros e amigos, me apoiaram e incentivaram.

Aos amigos que fizeram parte desta história cheia de momentos agradáveis e que vão ficar guardados na memória.

Ao professor Marcos e Oscar que me estimularam a entrar no programa de pós-graduação.

Ao então presidente do Sindicato da Indústria da Cerâmica Vermelha - Sindicer e à Cooperativa de Extração de Morro da Fumaça - COOPEMI.

À toda equipe do Parque Científico e Tecnológico - I-parque.

Aos membros convidados da banca examinadora que se dispuseram a avaliar o trabalho, e a todos que contribuíram neste processo.

RESUMO

A monoqueima rápida tem sido utilizada para fabricação de telhas por empresas de Santa Catarina. Mas estas usam composição de massa e sistemas de prensagem por massa seca, típicos da cerâmica de revestimento. Portanto, os produtores de telhas cerâmicas não estão utilizando as composições de massa e sistemas de conformação típicos da cerâmica vermelha, ou seja, massas compostas apenas por argilominerais e conformadas por extrusão. A tecnologia de queima rápida utilizando fornos a rolos viabiliza o uso de taxas de aquecimento mais rápidas com um tempo de ciclo de queima mais curto, reduzindo o custo energético e aumentando significativamente a capacidade produtiva da indústria. Desta forma, esta dissertação apresenta o estudo do efeito da taxa de aquecimento e da temperatura de queima sobre as propriedades finais de produtos de cerâmica vermelha extrudados, obtidos a partir de misturas de argilominerais e processados por queima rápida. Foram selecionadas cinco matérias-primas a partir das jazidas pertencentes à cooperativa de extração mineral do sindicato da indústria de cerâmica vermelha local. As matérias-primas foram conformadas por extrusão e queimadas em forno elétrico à 950°C sob um ciclo de queima de 90 min. As matérias-primas cruas foram caracterizadas quanto a sua plasticidade e comportamento em queima (DSC/TG). As matérias-primas queimadas foram caracterizadas quanto a sua absorção de água, resistência mecânica e variação dimensional. Após caracterização, três matérias-primas foram selecionadas para o desenvolvimento das formulações utilizando-se planejamento experimental de misturas e análise de variância. As composições conformadas por extrusão foram submetidas a ciclos de queima de 30 min e 90 min em temperaturas de 950°C e 1050°C. As composições foram caracterizadas segundo os mesmos ensaios utilizados para as matérias-primas. Os resultados obtidos mostram a viabilidade de obtenção de produtos de cerâmica vermelha extrudados pelo processo de monoqueima rápida em fornos a rolos, utilizando matérias-primas argilosas. Foi possível determinar que cinco composições estão aptas ao processamento por queima rápida a partir de três argilominerais e que estes produtos atendem às especificações da norma NBR 15270-1/2005 para cerâmica vermelha.

Palavras-chaves: monoqueima rápida. ciclo de queima. cerâmica vermelha. argilas.

ABSTRACT

Nowadays, the fast single firing process has been used by Santa Catarina's ceramic roof tiles manufacturers. But paste compositions and pressing systems used by them are typical for ceramic tiles processed by dry milling. Therefore, the ceramic roof tile producers are not using paste compositions and forming systems typical for clay ceramics, that is, pastes composed only by clays and formed by extrusion. The fast single firing technology using roller kilns enables the use of faster heating rates with shorter firing cycles, therefore reducing energy costs and significantly increasing the clay industry productive capacity. Therefore, this dissertation presents the heating rate and firing temperature effect on the final properties of extruded clay ceramics obtained from mixtures of clay minerals and processed by fast firing. Five raw materials were selected from deposits belonging to the mining cooperative of the local ceramic industry union. The raw materials were processed by extrusion and fired in an electric furnace at 950 °C during 90 min. The unfired raw materials were characterized for plasticity and firing behavior (DSC/TG). The fired raw materials were characterized for water absorption, mechanical strength and dimensional change. After characterization, three raw materials were selected for the development of formulations using mixtures design and analysis of variance. The compositions processed by extrusion were subjected to firing cycles of 30 min and 90 min at 950 °C and 1050 °C maximum temperatures. The compositions were characterized using the same tests used for raw materials. The results show the feasibility of obtaining extruded clay products by fast single firing process in roller kilns, using only clay minerals as raw materials. Five compositions are suitable for processing by fast firing from three clay minerals and the resulting products meet the specifications of the NBR 15270-1/2005 standards for clay ceramics.

Keywords: fast single firing, firing cycle, red ceramic and clays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Fluxograma dos processos de fabricação de tijolos e telhas ..	35
Figura 2 - Quebras de uma indústria em Campos dos Goytacazes, Brasil	39
Figura 03 - Fluxograma metodológico de desenvolvimento da pesquisa..	41
Figura 04 - Local de coleta de uma das amostras, Argila MAA.....	42
Figura 05 - Plasticímetro de Indentação	46
Figura 06 - Forças atuantes do princípio de Arquimedes	48
Figura 07 - Área de cobertura da matriz planejamento do tipo Simplex ...	54
Figura 08 - Trincas de secagem	55
Figura 09 - Forno a rolos	56
Figura 10 - DRX das matérias-primas	62
Figura 11 - Análise Térmica, TG/ATD Argila VFoAZ	64
Figura 12 - Análise Térmica, TG/ATD Argila MAA	64
Figura 13 - Análise Térmica, TG/ATD Argila Táguia	65
Figura 14 - Análise Térmica, TG/ATD Argila MAS	65
Figura 15 - Análise Térmica, TG/ATD Argila VFrAZ	66
Figura 16 - Curva dilatométrica da MP VFoAZ	67
Figura 17 - Curva dilatométrica da MP MAA	67
Figura 18 - Curva dilatométrica da MP Taguá	68
Figura 19 - Curva dilatométrica da MP MAS	68
Figura 20 - Curva dilatométrica da MP VFrAZ	69
Figura 21 - Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas ..	71
Figura 22 - DTP da fração argilosa ($<2 \mu\text{m}$)	72
Figura 23 - Força de indentação em função da umidade para a matéria- prima VFoAZ	73
Figura 24 - Força de indentação em função da umidade para a matéria- prima MAA	73
Figura 25 - Força de indentação em função da umidade para a matéria- prima Taguá	74
Figura 26 - Força de indentação em função da umidade para a matéria- prima MAS	74
Figura 27 - Força de indentação em função da umidade para a matéria- prima VFrAZ	75
Figura 28 - Pressão de extrusão em função do percentual de umidade	75

Figura 29 - Gráfico de retração linear de secagem	77
Figura 30 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima VFoAZ	78
Figura 31 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima MAA	79
Figura 32 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima Taguá	79
Figura 33 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima MAS	80
Figura 34 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima VFrAZ	80
Figura 35 - Valores de RL_Q e AA para as matérias-primas estudadas .	81
Figura 36 - MRF das matérias-primas	83
Figura 37 - Dap_Q das matérias-primas estudadas	84
Figura 38 - Corpos de prova queimados das matérias-primas estudadas ..	85
Figura 39 - Microscopia ótica da matéria-prima VFoAZ	87
Figura 40 - Microscopia ótica da matéria-prima MAA	88
Figura 41 - Microscopia ótica da matéria-prima Taguá	88
Figura 42 - Microscopia ótica da matéria-prima MAS	89
Figura 43 - Microscopia ótica da matéria-prima VFrAZ	89
Figura 44 - Plasticidade das composições experimentais	93
Figura 45 - RL_Q em diferentes ciclos de queima	95
Figura 46 - Curva de nível para a retração linear de queima	98
Figura 47 - Absorção de água em diferentes ciclos de queima	99
Figura 48 - Curva de nível para a absorção de água	102
Figura 49 - Resistência mecânica em diferentes ciclos de queima	102
Figura 50 - Curva de nível para a resistência mecânica (MPa)	105
Figura 51 - Densidade aparente para os diferentes ciclos de queima .	106
Figura 52 - Curva de nível para a densidade aparente (g/cm^3)	109
Figura 53 - Corpos de prova queimados	110
Figura 54 - Micrografia da amostra da argila MAA (formulação 02) queimada a 950°C em ciclo de 90 min	111
Figura 55 - Micrografia da amostra da argila VFoAZ (formulação 01) queimada a 950°C em ciclo de 90 min	112
Figura 56 - Micrografia da amostra da formulação 7 queimada a 950°C em ciclo de 90 min	112
Figura 57 - Micrografia da amostra da formulação 5 queimada a 950°C em ciclo de 30 min	113
Figura 58 - Micrografia da formulação 6 queimada a 1050°C em ciclo de 90 min	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Panorama da Cerâmica Vermelha no Brasil	27
Tabela 02 - Nomenclatura das argilas	44
Tabela 03 - Matriz de planejamento de misturas	53
Tabela 04 - Identificação das variáveis de queima do experimento	57
Tabela 05 - Análise química da fração argilosa, passante em #325 ABNT	60
Tabela 06 - Resultados obtidos no ensaio de dilatometria	70
Tabela 07 - Percentuais retidos de tamanho de partícula	71
Tabela 08 - Limites de Atterberg	76
Tabela 09 - Propriedades físico-mecânicas requeridas para a aplicação em produtos de cerâmica vermelha	77
Tabela 10 - Percentual de umidade utilizado na preparação das massas para conformação por extrusão	81
Tabela 11 - Propriedades das matérias-primas	90
Tabela 12 - Pontuação das Propriedades	91
Tabela 13 - Planejamento experimental de misturas, % em massa	93
Tabela 14 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a retração linear (%) para cada condição de queima	95
Tabela 15 - Análise de variância para a retração linear de queima (%) para todos os ciclos	97
Tabela 16 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a absorção de água (%) para cada condição de queima	100
Tabela 17 - Análise de variância para a absorção de água (%) para cada condição de queima	101
Tabela 18 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a o módulo de resistência à flexão (MPa) para cada condição de queima	103
Tabela 19 - Análise de variância para a resistência mecânica à flexão em três pontos (MPa) para cada condição de queima	104
Tabela 20 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a densidade aparente (g/cm ³) para cada condição de queima	107
Tabela 21 - Análise de variância para a densidade aparente (g/cm ³) para cada condição de queima (×10 ⁻³)	108
Tabela 22 - Adequação aos requisitos tecnológicos	115

LISTA DE ABREVIATURAS

AA - Absorção de Água
ABC - Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATD - Análise Térmica Diferencial
CET - Coeficiente de Expansão Térmica
DRX – Difração de Raios X
Dap - Densidade Aparente
Dap_Q - Densidade Aparente Após Queima
Dap_v - Densidade Aparente a Verde
DTG - Termogravimetria Derivada
DTP – Distribuição do Tamanho de Partículas
FRX – Fluorescência de Raios X
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IP - Índice de Plasticidade
L_L - Limite de Liquidez
L_p - Limite de Plasticidade
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
M/M - Mica/Muscovita
MO - Óxidos Alcalinos
MP – Matéria-Prima
MRF - Resistência Mecânica à Flexão
PBQP-H - Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade no Habitat
P. F. – Perda ao Fogo
RL_Q - Retração Linear de Queima
RL_S - Retração Linear de Secagem
R_T - Retração Total
SD – Desvio Padrão
TG – Termogravimetria
T_{MD} - Temperatura de Máxima Densificação
TRF - Tensão de Ruptura à Flexão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1 CERÂMICA ESTRUTURAL: BREVE HISTÓRICO	31
3.2 CERÂMICA VERMELHA	33
3.2.1 Matérias-primas	33
3.2.2 Processo	35
3.2.2.1 Preparação da Matéria-prima	35
3.2.2.2 Conformação	36
3.2.2.3 Secagem	37
3.2.2.4 Queima	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.1.1 Coleta das Amostras	42
4.1.2 Preparação das Amostras.....	43
4.2 CARACTERIZAÇÕES.....	44
4.2.1 Caracterização das Amostras e Massas Formuladas	44
4.2.1.1 Análise Química e Mineralógica	45
4.2.1.2 Análises Térmicas	45
4.2.1.3 Distribuição do Tamanho de Partículas	45
4.2.1.4 Plasticidade	46
4.2.2 Caracterização após Extrusão	47
4.2.2.1 Retração Linear de Secagem	47
4.2.2.2 Densidade Aparente à Verde	48
4.2.3 Caracterização do Produto Acabado	49
4.2.3.1 Retração Linear de Queima	49
4.2.3.2 Módulo de Resistência à Flexão (MRF)	49
4.2.3.3 Absorção de Água	50
4.2.3.4 Densidade Aparente	51
4.2.3.5 Cor de Queima	51
4.2.3.6 Análise Microestrutural	52
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS	52
4.4 CONFORMAÇÃO	54
4.5 SECAGEM	55
4.6 PROCESSO DE MONOQUEIMA RÁPIDA PARA CERÂMICA VERMELHA	56

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	59
5.1.1 Análise Química	59
5.1.2 Análise Mineralógica	61
5.1.3 Análises Térmicas	63
5.1.3.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	63
5.1.3.2 Dilatometria	66
5.1.4 Distribuição de Tamanho de Partícula	71
5.1.5 Limites de Atterberg	72
5.1.6 Retração Linear de Secagem	76
5.1.7 Retração Linear de Queima e Absorção de Água	81
5.1.8 Resistência Mecânica à flexão de três pontos (MRF)	82
5.1.9 Densidade Aparente Após a Queima (Dap _Q)	83
5.1.10 Cor de Queima	85
5.1.11 Microscopia Ótica	86
5.1.12 Análise Geral das Propriedades das Matérias-Primas	90
5.2 FORMULAÇÕES	92
5.3 ENSAIOS TECNOLÓGICOS	94
5.3.1 Retração Linear de Queima	94
5.3.2 Absorção de Água	99
5.3.3 Resistência Mecânica à Flexão	102
5.3.4 Densidade Aparente (Dap)	106
5.3.5 Cor de Queima	110
5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	110
5.3.7 Avaliação Final das Propriedades	115
6 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

A indústria de cerâmica vermelha é classificada pelo IBGE como indústria de transformação no ramo de atividades denominado “transformação de materiais não metálicos” (SANTOS, 2001), sendo uma classe de produtos cerâmicos que, após a queima, apresentam-se caracteristicamente avermelhados; nesse grupo estão os materiais cerâmicos de construção, tais como tijolos, telhas, manilhas, elementos vazados, lajotas, entre outros (ABC, 2013, LIMAVERDE, 1983).

O objetivo principal do trabalho desenvolvido é o estudo das propriedades de cerâmicas vermelhas fabricadas por monoqueima rápida utilizando argilominerais.

A cerâmica vermelha é uma classe de produtos muito importante para outro setor, a construção civil, que exige grandes quantidades destes insumos, utilizando-os na infraestrutura de edifícios habitacionais, industriais e outras edificações.

Na indústria de cerâmica vermelha os métodos produtivos ultrapassados são amplamente utilizados em território brasileiro, levando-se em conta fatores como a raiz formadora das empresas do setor, em grande parte familiares, e os baixos preços praticados no mercado, tornando estes materiais tecnologicamente defasados em relação a outras regiões no mundo com maior desenvolvimento tecnológico.

Acompanhando o crescente aumento da população, a demanda por produtos de cerâmica vermelha vem sendo cada vez maior, mas a oferta destes produtos não aumenta na mesma proporção, pois o método produtivo utilizado no Brasil requer um amplo tempo de ciclo. Esta demanda, especialmente na última década, criou uma incompatibilidade na gestão entre a oferta e a demanda destes materiais (RAUT, 2011).

Assim, surgiram grandes centros regionais produtivos para suprir a demanda de materiais de construção criada pela indústria da construção civil, dentre eles os materiais de cerâmica vermelha.

Regiões com abundância em matérias-primas e condições favoráveis à instalação de empresas do setor cerâmico proporcionaram o seu desenvolvimento e o de tecnologias aplicadas à melhorias no processamento industrial, muitas com rápida evolução, fazendo com que alguns segmentos cerâmicos atingissem níveis de qualidade mundial e apreciáveis volumes de exportação (ABC, 2013). O crescimento da produção brasileira faz com que as empresas do setor de cerâmica vermelha produzam a quantidade necessária para suprir uma demanda cada vez maior, porém, como a grande maioria das empresas possuem

ciclos produtivos longos e muitas delas são de pequeno porte, faz-se necessário o somatório de um grande número de empresas para atender às exigências do mercado consumidor, sendo que segundo a ABC (2013) as regiões que mais se desenvolveram foram a Sudeste e a Sul, em razão da maior densidade demográfica, maior atividade industrial e agropecuária, melhor infraestrutura, melhor distribuição de renda, associadas ainda às facilidades de obtenção de matérias-primas, energia, centros de pesquisa, universidades e escolas técnicas. Apesar das regiões Sul e Sudeste terem grande destaque neste setor, outras regiões também se apresentam como novos polos cerâmicos em desenvolvimento, com ênfase à região Nordeste.

No intuito de fabricar produtos de cerâmica vermelha competitivos no mercado é necessária uma busca contínua na melhoria da qualidade, que pode estar vinculada à adesão dos produtores brasileiros ao atendimento de normas de qualidade como as do Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade no Habitat, PBQP-H, que poderia promover de um modo geral um aumento de produtividade, tendo como base sustentadora desta filosofia a redução do tempo de queima, do consumo de combustíveis e por consequência dos custos de produção. Nesta perspectiva, é pautável a utilização de gás natural como uma fonte energética com vantagens interessantes no que se refere à qualidade do produto cerâmico queimado, pela possibilidade de um maior controle dos patamares de queima, da homogeneização da temperatura no interior dos fornos e da completa combustão.

O custo do gás natural por kJ é mais caro que a lenha e resíduos de madeira usados atualmente no Brasil, porém possibilita um elevado rendimento de combustão e um menor consumo específico que a madeira (CTGÁS, 1998). Assim, para esses combustíveis, o cálculo deve considerar também uma série de outras despesas relacionadas ao manuseio e tratamento do combustível, como mão de obra, transporte interno, espaço para armazenamento, secagem, entre outros (SANTOS, 2001).

A fabricação de cerâmica vermelha como tijolos ou blocos vazados, é por vezes vista como algo arcaico e artesanal, apesar de existirem empresas de alta tecnologia totalmente automatizadas atuando no mercado mundial, e de ser um mercado que movimenta valores significativos, tanto em volume quanto em faturamento, conforme dados listados abaixo e apresentados na tabela 01.

- Geração de empregos diretos: aproximadamente 293.000;
- Geração de empregos indiretos: aproximadamente 900.000;
- Faturamento anual: R\$ 18 bilhões;

Tabela 01 - Panorama da Cerâmica Vermelha no Brasil

	Nº empresas	% aprox. por Área	nº de peças/mês	Consumo t/mês Argila
Blocos/Tijolos	4346	63 %	4 bilhões	7,8 milhões
Telhas	2547	36 %	1,3 bilhões	2,5 milhões
Tubos	10	0,1 %	325,5 Km	
Total	6903			10,3 milhões

Fonte: ANICER, 2014, dados do IBGE 2008.

Desta forma, o desenvolvimento de uma cerâmica vermelha obtida pelo processo de monoqueima rápida a partir de argilominerais da região de Morro da Fumaça, Santa Catarina, fornecidas pela Cooperativa de Extração Mineral - COOPEMI, filiada ao Sindicato da Indústria de Cerâmica Vermelha, SINDCER, vem contribuir com o desenvolvimento do setor de argilominerais da região.

A formulação de massas utilizando planejamento experimental estatístico (DoE), especificamente um Planejamento Experimental de Misturas com três variáveis e com pontos centroides em relação ao ponto central e aos extremos, cujo modelo linear é dado por $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$, com a restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ (NETO, 2001), permitiu a avaliação das características individuais dos argilominerais e suas interações.

O processo de monoqueima rápida é um processo tipicamente utilizado para cerâmicas de revestimento como pisos e azulejos, que utiliza fornos a rolo, cujo combustível mais utilizado é o gás natural. Assim, produtos com elevada resistência mecânica e baixa absorção de água podem ser obtidos. A maior vantagem deste sistema é o tempo de ciclo de queima, onde em média tem-se um ciclo de 40min para a monoqueima rápida contra ciclos de até 72 horas para queima convencional de cerâmica vermelha (MAS, 2005, FACINCANI, 2002).

O aumento de capital e o crescimento de uma indústria que atua no ramo de cerâmica vermelha estão, pois, vinculados a uma gama de fatores que vão desde investimentos diretos em equipamentos mais modernos até o uso de novas tecnologias oriundas de instituições de pesquisa científica e tecnológica com base em estudos metodológicos e em ensaios normativos e não normativos capazes de garantir a qualidade do produto.

A técnica de queima rápida possui inconvenientes como a tendência a lascados, inchamentos e coração negro, que se tornam muito

mais evidentes devido à redução do tempo no qual a transferência de calor para as peças possa ser a mais difusa possível, tanto na superfície como no interior da peça, dando condições para que ocorram todas as reações entre as matérias-primas (FACINCANI, 2002).

O estudo feito por Dutra (2009) mostrou o uso de argilominerais do Rio Grande do Norte na produção de cerâmicas vermelhas em taxas de aquecimento de 1°C/min e 20°C/min, queimadas em forno mufla em temperaturas de 850 °C e 950 °C, e os resultados foram positivos quanto ao uso de taxas de aquecimento elevadas.

No estudo feito por Lee (2008), o mesmo constatou o aumento de resistência mecânica à flexão em função do aumento da temperatura de queima, obtendo melhores resultados com taxas de aquecimento de 10°C/min.

Não foram encontrados estudos que utilizassem fornos a rolo para a queima de cerâmica vermelha.

A existência de poros e fissuras é uma característica intrínseca dos materiais cerâmicos e eliminar por completo sua influência sobre as características do produto acabado é algo um tanto utópico. Porém, evitar a propagação destas fissuras ao ponto de fratura catastrófica da peça durante o tratamento térmico é possível, caracterizando-se o comportamento dimensional das peças durante o tratamento térmico e usando rampas de queima que promovam a sinterização do material sem promover a fratura catastrófica.

Em uma primeira fase do trabalho foram caracterizadas as matérias-primas e posteriormente foram desenvolvidas formulações que resultassem em propriedades mais adequadas às condições do processamento por monoqueima rápida. Assim, foram escolhidas três das cinco matérias-primas disponíveis, pois estas apresentaram as características de processamento mais interessantes.

Várias bibliografias recentes sobre o tema "cerâmica vermelha" apresentam uma variedade de trabalhos descrevendo o uso de resíduos (RAUT, 2011; BOSELO, 2008; WOLFF, 2008; SILVA, 2007; VIEIRA, 2006) de outras indústrias na composição da massa de cerâmica vermelha e o uso de gás natural como fonte energética para o tratamento térmico em fornos do tipo túnel, mas quase não há dados sobre o uso de gás natural como fonte energética para o tratamento térmico de cerâmica vermelha em fornos a rolos. Assim, espera-se com este trabalho apresentar dados relevantes sobre o tema e contribuir para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, delineando a área de estudo sobre as propriedades dos argilominerais e sua aplicação em ciclos de queima rápida.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo das propriedades de cerâmicas vermelhas fabricadas por monoqueima rápida utilizando argilominerais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar argilominerais fornecidos pela Cooperativa de Extração Mineral da região de Morro da Fumaça, SC, Brasil;
- Formular composições de massa visando à fabricação pelo processo de extrusão e de monoqueima rápida em fornos a rolos;
- Caracterizar os materiais cerâmicos obtidos;
- Estudar o efeito do ciclo de queima (taxa de aquecimento e temperatura) sobre as propriedades finais da cerâmica obtida.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CERÂMICA ESTRUTURAL: BREVE HISTÓRICO

Os registros mais antigos da produção de tijolos em argila datam de aproximadamente 6.000 anos, na Mesopotâmia (LIMA VERDE, 1983), na grande zona compreendida entre os rios Tigre e Eufrates, onde surgiram as primeiras civilizações, sendo utilizados como material alternativo em construções, substituindo pedras e madeiras, materiais escassos naquela região. A região possui construções que datam de 4.000 a.C. e do mesmo período existem muitos restos de habitações construídas com claros sinais de composição arquitetônica bem estudada (FACINCANI, 2002).

Na segunda metade do século XIX na Europa ocorreu uma mudança tecnológica significativa nas fábricas de cerâmica vermelha da época, com a mecanização a vapor e com o surgimento do primeiro forno anelar atuando com o princípio de Hoffmann, possibilitando a aparição e a difusão das fábricas denominadas de primeira geração tecnológica (LIMAVERDE, 1983; SCHNEIDER, 1987; SECTEME, 1990). Até então, a produção permaneceu manual, a secagem foi ao sol, e somente nos períodos favoráveis a queima era executada, em fornos de campanha com tijolos amontoados (FACINCANI, 2002).

Com a utilização do sistema de queima do forno Hoffmann, absolutamente revolucionário para aquela época, a produção foi racionalizada, com uma drástica redução do consumo térmico, o que permitiu significativo aumento na oferta de produtos cerâmicos das mais variadas tipologias.

No Brasil, há mais de 2.000 anos, antes mesmo da vinda dos portugueses, já existiam atividades relacionadas à fabricação de cerâmicas, representadas por potes, baixelas e outros artefatos cerâmicos. A cerâmica mais elaborada foi encontrada na Ilha de Marajó, denominada marajoara, mostrando a avançada cultura indígena da ilha. As pesquisas arqueológicas indicam que a ilha esteve habitada há, pelo menos, 3.500 anos (SCHAAN, 2010).

No período Colonial, cerca de 1550, é introduzida pelos jesuítas a aplicação de técnicas primitivas de produção de tijolos e telhas para utilização na construção de edificações para abrigar colégios e conventos. A partir deste período, a produção desta tipologia de material ganha força e impulsiona o desenvolvimento de cidades melhor planejadas e elaboradas, intensificando as atividades da indústria de cerâmica vermelha e consolidando-a como a primeira atividade

industrial no Brasil, a qual se mantém até os dias de hoje com importante relevância sócio econômica.

A produção nas olarias acontecia por meio de processos manuais, e em pequenos estabelecimentos, com maior concentração nas últimas décadas do século XIX (SEBRAE/ESPM, 2008). Nesta época, os produtos cerâmicos como tijolos, telhas, tubos, manilhas, vasos, potes e moringas eram comercializados localmente já que não havia um sistema logístico de distribuição e vendas como acontece nos dias atuais.

No estado de Santa Catarina, a implantação das primeiras fábricas de cerâmica vermelha ocorre com a vinda de imigrantes europeus, que trouxeram e aplicaram técnicas produtivas características de seus países de origem, consideradas de primeira geração tecnológica. Esta condição favoreceu os produtores catarinenses devido à disponibilidade de matérias-primas e à inexistência de regulamentações específicas, que vieram a ser concebidas somente nas últimas décadas. No litoral chegou com os açorianos; no interior, com os alemães e italianos (SCHNEIDER, 1987).

Seguindo a linha do tempo, os últimos quarenta anos representam o período em que a indústria mundial tem seu maior índice de desenvolvimento tecnológico empregado em praticamente todos os segmentos, inclusive na fabricação de cerâmicas vermelhas. Apesar disso, as atuais empresas do estado, por serem de pequeno porte, mantêm, em sua grande maioria, características operacionais similares às da época da colonização, com métodos produtivos praticamente artesanais, pouco desenvolvimento tecnológico e com a estrutura organizacional de empresa familiar, na qual os conhecimentos técnicos são passados de geração à geração, praticamente sem inovações tecnológicas (SECTEME, 1990).

Dentre as empresas que fizeram investimentos na planta de fabricação, existem aquelas que não investiram na qualificação da mão de obra e estudo das matérias-primas utilizadas, apresentando desta forma, problemas operacionais similares aos das fábricas mais artesanais (SCHNEIDER, 1987).

Neste contexto de dificuldades e oportunidades, uma das razões que por vezes pode exercer pressão sobre os produtores nacionais quanto à substituição das plantas velhas visando melhorias na gestão energética é a influência das questões ambientais sobre os produtores industriais em todos os segmentos, principalmente no que tange à redução da emissão de poluentes.

A produção de tijolos no Reino Unido é um exemplo, pois teve uma queda de 9,3% de 2006 em relação a 2005, país onde a maioria das

fábricas de tijolos não teve a capacidade de atender às novas metas de emissão de poluentes (OTI, 2010), passando a caminhar sob a pressão da concorrência pelo menor custo, e com a preocupação sobre como este mercado reagiria com as mudanças legislativas. Sob esta ótica, é interessante salientar que a implantação de plantas modernas é a base de incrementos diretos no volume líquido de negócios.

Assim como no Reino Unido, no Brasil as exigências legais referentes à emissão de poluentes e o custo agregado ao consumo energético para a produção de tijolos levam o investimento deste setor, e de muitos outros, em direção à substituição das fábricas obsoletas por fábricas modernas, com tecnologias que beneficiem o empresário e o meio ambiente, resultando em produtos de qualidade com menor impacto ambiental antes, durante e após sua obtenção.

3.2 CERÂMICA VERMELHA

Em um contexto geral, Santos (1992 v1) atribui três principais etapas ao processo produtivo, sendo elas a preparação da massa cerâmica pela mistura de argila(s) com água, conformação da massa para dar forma ao produto acabado e a queima da peça cerâmica em temperatura adequada para que a peça cerâmica apresente as propriedades necessárias a sua adequação às normas associadas.

A Associação Brasileira de Normas técnicas prevê o cumprimento de especificações técnicas para os produtos cerâmicos com base na fabricação de tijolos de alvenaria furados, telhas e ladrilhos de piso.

3.2.1 Matérias-primas

Das matérias-primas utilizadas na cerâmica vermelha, as argilas são as mais utilizadas em número e em quantidade no percentual total das formulações devido à variedade encontrada e a sua grande disponibilidade na natureza, o que torna as argilas um insumo barato e funcional, sendo usadas muitas vezes na forma em que são encontradas, sem quaisquer processos de beneficiamento. Nestes casos, o material é extraído da natureza e levado diretamente para os pátios de estocagem das empresas.

As argilas possuem uma característica muito peculiar que as tornam matérias-primas bastante interessantes ao processamento de materiais de cerâmica vermelha, a plasticidade, propriedade adquirida quando a argila é misturada com água em proporções adequadas à cada

tipologia, fornecendo a esta mistura a consistência de uma massa plástica muito fácil de ser moldada por diversos processos de conformação.

Facincani (2002) diz que a água confere à mistura a plasticidade, que é a capacidade da argila de assumir e manter formas múltiplas e complexas, sendo a propriedade que um material úmido possui de deformar-se sem romper pela aplicação de uma tensão de cisalhamento, permanecendo a deformação quando a tensão é retirada (BOSELO, 2007).

A plasticidade é uma característica que divide as matérias-primas cerâmicas em dois grupos principais, as matérias-primas plásticas e as matérias-primas não plásticas. A plasticidade é uma das razões que fazem com que o uso das argilas seja o mais difundido neste universo produtivo. Uma correta definição de suas características e das proporções de cada matéria-prima determina o processo mais adequado na obtenção de uma massa cerâmica com o desempenho requerido (BIFFI, 2002).

Uma das formas de se conceituar as argilas é por seu tamanho de partículas. Para muitos autores a referência da fração denominada “argila” são valores abaixo de 20 μm , e para a maior parte deles, tamanhos inferiores a 2 μm . Para a produção de cerâmica vermelha a quantidade de argila no interior da matéria-prima empregada pode variar, somente para a fração granulométrica menor que 2 μm , entre 15% e 45%. Nos materiais para cerâmica vermelha, a fração propriamente argilosa é constituída de uma mistura de diversas famílias de minerais. Os tipos mais comuns de argilas são:

- **Caulinitica:** é o mineral constituinte principal dos caulins e argilas, que pertence ao grupo da caulinita, formado pelo intemperismo ou alteração hidrotermal dos silicatos de alumínio hidratado. Apresenta cores claras de queima, por ser pobre em óxidos e hidróxidos de ferro e de outros elementos cromóforos, possui uma menor plasticidade e menor retenção de água.
- **Esmetítica ou Montmorilonítica:** constituída por argilominerais do grupo da montmorilonita, compostos por alumínio, magnésio e ferro, e algumas vezes cálcio e sódio. É muito plástica, e possui grande capacidade de retenção de água. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro acima de certos limites propicia uma coloração vermelha ou avermelhada. Também conhecida como argila expansiva devido à relativa facilidade com que varia de volume quando em contato com a água.

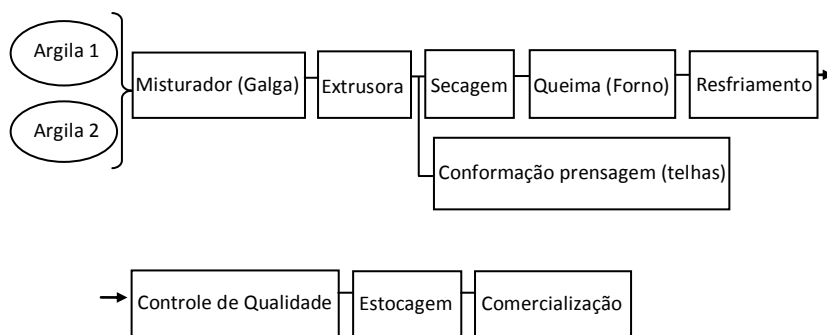
- **Ilítica:** apresenta estrutura cristalina similar à das micas, é deficiente em álcalis, comparativamente com a mucosvita, composta por argilominerais do grupo da illita que engloba variedades micáceas constituídas por silicatos hidratados de alumínio, ferro, potássio e magnésio. Intermediária entre as caulíníticas e as esmectíticas (GEREMIAS, 2003).

A massa cerâmica, após preparada, é conformada e seca para remover parte da umidade, em seguida ela é queimada em uma temperatura elevada para melhorar a sua resistência mecânica. Assim, a cerâmica vermelha é uma das indústrias mais amplamente difundidas e é um dos poucos campos da cerâmica em que uma única matéria-prima, a argila, é moldada na forma final de utilização e queima (SANTOS, 1992 v3).

3.2.2 Processo

A figura 01 apresenta de uma forma geral um fluxograma dos processos de fabricação de tijolos e telhas, mostrando as etapas seguidas no desenvolvimento da pesquisa.

Figura 01 - Fluxograma dos processos de fabricação de tijolos e telhas.



(Fonte: Adaptado de SANTOS, 1992 v1)

3.2.2.1 Preparação da Matéria-Prima

As instalações que precedem a extrusora são configuradas para uma preparação mínima da matéria-prima com equipamentos como o desintegrador, misturador e laminador. Assim, a homogeneização das

misturas de argilas, nos casos em que há mais de um tipo de argila, é feita de forma manual, com o emprego de pás carregadeiras que direcionam a massa composta ao caixão alimentador.

A mistura segue ao misturador através de correias transportadoras, onde sua homogeneização se torna um pouco mais eficaz.

O material é armazenado em um galpão, onde fica protegido das intempéries e onde se pretende buscar um material homogêneo, tanto em composição quanto em teor de umidade (KAWAGUTI, 2004), características que habilitam a matéria-prima para a etapa seguinte.

A matéria-prima é direcionada a uma nova linha, chegando a um caixão alimentador em torrões com tamanhos entre 20 a 30 cm, sendo necessária uma redução a tamanhos entre 2 a 5 cm, que é promovida por dois equipamentos, o desintegrador e o misturador.

Enquanto o desintegrador desmancha os torrões grandes, o misturador, sendo um equipamento composto por facas intercaladas que giram em sentidos opostos, reduz os torrões às dimensões requeridas, favorecendo a umidificação que ocorre ainda no misturador.

O processo é rápido, pois a matéria-prima passa em segundos do misturador ao laminador, cujo objetivo é desagregar os pedriscos e os torrões, sendo os laminadores compostos por dois cilindros que se aproximam até uma distância precisa e controlada (MAS, 2003).

3.2.2.2 Conformação

Após o preparo da matéria-prima, tem-se a etapa de conformação, que dará a forma final ao produto, salvo pequenas variações dimensionais e de cor.

Para a produção de tijolos a conformação é feita pelo método de extrusão de um material plástico, cuja característica é função do tipo de argila e das condições de preparo das composições da massa, ou seja, as frações entre o material plástico e os não plásticos, sendo a distribuição de tamanho de partículas uma variável de influência neste sistema.

A escolha do processo de extrusão para a conformação de materiais de cerâmica vermelha é feita quando há disponibilidade de matérias-primas suficientemente plásticas para permitir sua passagem pela boquilha, matriz da extrusora que dará a forma final ao produto extrudado.

A força necessária é impressa pela rotação de um eixo helicoidal no interior de um compartimento cilíndrico (FACINCANI, 2002).

3.2.2.3 Secagem

A massa, após conformada, deve ser seca para a retirada da umidade residual, e queimada para adquirir as propriedades requeridas ao produto final. Assim, as etapas de secagem e queima se destacam por seus elevados consumos de energia térmica, praticamente toda a demanda de energia térmica do processo de fabricação, salvo quando a secagem é feita com a utilização de ar quente proveniente da recuperação do ar de resfriamento (KAWAGUTI, 2004).

A secagem pode ser feita de forma natural quando as peças são alocadas em prateleiras dispostas em galpões abertos onde há a livre passagem do ar, o que torna este método dependente das condições climáticas, e em estufas, onde a fonte térmica é composta de gases quentes provenientes dos fornos ou calor gerado em fornalhas (CUNHA, 2002).

3.2.2.4 Queima

Após a secagem, a peça cerâmica é geralmente queimada a temperaturas que variam entre 950 e 1150 °C (MAS, 2005, TUBINO, 2006), sendo a melhor temperatura de queima definida pela tipologia das matérias-primas empregadas, sua composição e suas propriedades físicas, além das propriedades tecnológicas requeridas ao produto final. Dentre as propriedades requeridas, porosidade, absorção de água e resistência mecânica são propriedades que estão intrinsecamente relacionadas entre si e com o processo de queima do corpo cerâmico.

Durante o processo de queima, a massa específica é aumentada ainda mais, com uma consequente diminuição na porosidade, e a resistência mecânica é melhorada (CALLISTER, 2008). Resultado do processo de sinterização do material, que ocorre a temperaturas elevadas e exige um tempo mínimo de permanência do material nesta temperatura, necessitando um controle do aquecimento para levar o material da temperatura ambiente até a temperatura de sinterização e para o resfriamento até novamente à temperatura ambiente. Este ciclo, no caso da cerâmica vermelha tradicional, acontece em um período de dois a três dias para uma grande parcela das indústrias.

A peça crua quando colocada em forno sofre os efeitos do aquecimento, durante o qual ocorrem alguns fenômenos que exigem cuidados.

Pouco acima de 100 °C inicia-se a eliminação da água higroscópica remanescente, a água que permaneceu se a secagem não

foi absoluta ou se o corpo absorveu umidade do ambiente externo durante o tempo de saída do secador e entrada no forno. A cerca de 200°C ocorre a eliminação da água coloidal, a água ligada à partícula argilosa e que permanece mesmo após a secagem. De 350 °C a 650 °C ocorre a queima de substâncias orgânicas presentes na massa, como também a dissociação de compostos sulfurosos e ainda a liberação, na forma de vapor, da água de constituição das argilas que são as águas quimicamente combinadas na caulinita (MAS, 2005).

Em temperaturas próximas a 570 °C dá-se a transformação do quartzo. Entre 800 °C e 900 °C os carbonatos decompõem-se e liberam CO₂. Acima de 700 °C desenvolvem-se as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos silico aluminosos, que são exatamente os que trazem dureza, resistência e estabilidade ao corpo cerâmico.

Acima de 1000 °C os compostos silico aluminosos, que estão na forma vítrea, começam a amolecer e o corpo cerâmico pode escoar, deformando-se (MAS, 2005).

A etapa de queima compreende a fase de maior consumo energético, e por consequência o maior custo agregado diretamente ao produto final. Devido a isso, buscam-se constantemente meios que forneçam o menor custo, tanto pela redução da temperatura de queima, quanto pela redução do tempo de queima, de forma a manter e por vezes melhorar os parâmetros de qualidade do produto final.

Além da temperatura, o tempo de queima é fundamental para que as reações aconteçam. Não existem tempos nem curvas padrão de temperatura, já que esses parâmetros variam com o tipo de forno, argila e com a eficiência de queima.

Durante a queima é importante controlar a velocidade com que a temperatura aumenta ou diminui ao longo do tempo. Esta exposição dos corpos de prova às variações térmicas exige atenção devido a vários fatores, entre eles a expansão e contração que as peças sofrem durante o aquecimento ou resfriamento.

A combinação do tempo total de queima com a temperatura, além de ser muito importante na qualidade final do produto, tem influência no consumo de energia (TUBINO, 2006).

Os fornos a rolos satisfazem algumas condições de processo muito importantes tanto na prática industrial quanto economicamente, como a ausência, ou em alguns casos uma grande redução, do material refratário de suporte dos produtos, que os seguem em todo o tempo de queima.

Todos os cuidados devem ser tomados a fim de se evitar quebras como as apresentadas na figura 02, que mostra um cenário comum em um pátio de indústrias de cerâmica vermelha, onde as quebras tomam proporções equivalentes tanto quanto maior for a produção da empresa.

Figura 02 - Quebras de uma indústria em Campos dos Goytacazes, Brasil.



(Fonte: VIEIRA, 2007)

O produto avança por meio da rotação dos rolos, desde o ingresso até a saída do forno. Fica excluída, portanto, a influência térmica do suporte sobre as condições de temperatura do produto, com exposição de toda a extensão superficial das peças e da parte interna dos septos divisores das cavidades de furação (FACINCANI, 2002).

Existem outras condições necessárias que dependem da espessura da peça e das características da matéria-prima para que a queima rápida seja apropriada, devendo as matérias-primas apresentar características físico-químicas que excluam os defeitos no aspecto estético do produto (FACINCANI, 2002).

A queima tradicional dos produtos de cerâmica vermelha ocorre em fornos, que podem ser de diversos tipos, existindo várias denominações para o mesmo tipo de equipamento (SECTEME, 1990).

O combustível utilizado na queima inclui lenha, cavaco, cepilho, costaneiras (restos de marcenarias), pó de serra e outros produtos, como carvão mineral, carvão vegetal e óleo (CUNHA, 2002).

A inclusão da queima rápida nos produtos da indústria de cerâmica vermelha é atualmente o mais importante processo de inovação em estudo para otimização do processo de queima desse setor (DUTRA, 2009), sendo que o forno a túnel é a unidade de queima mais amplamente utilizada na indústria de artefatos pesados de argila (HOSNY, 2004).

O uso de madeira como combustível em fornos intermitentes é a condição de processo mais amplamente utilizada no Brasil, condição que confere ao país uma realidade diferente de países como a Alemanha.

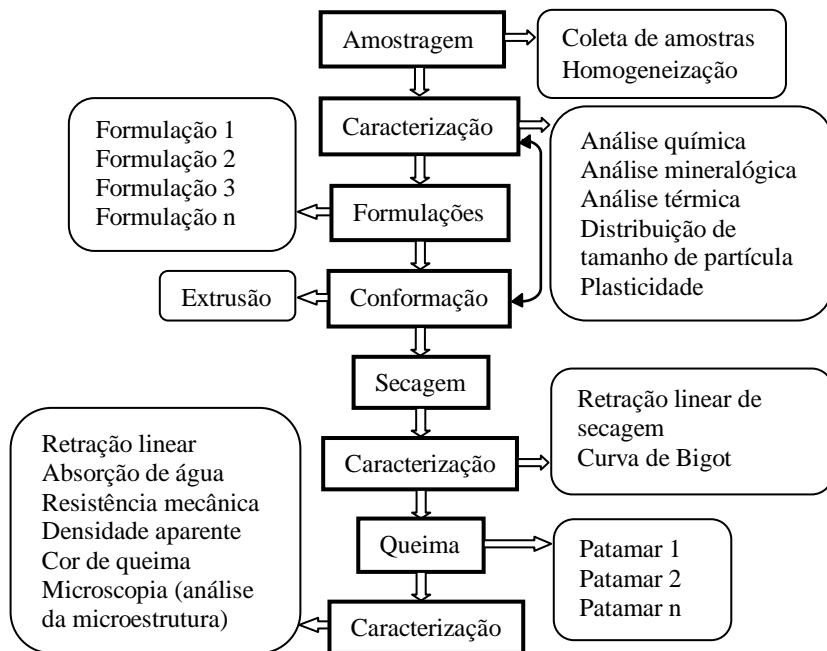
Em uma análise comparativa do processo produtivo da cerâmica estrutural do Brasil e da Alemanha, constatou-se que o processo de queima do Brasil utiliza ciclos de queima mal planejados, fornos ineficientes e combustíveis de alto impacto ambiental (DUTRA, 2009).

Ao contrário do Brasil, na Alemanha o gás natural é o combustível mais amplamente utilizado, bem como os processos contínuos em fornos do tipo túnel e a rolos são os mais utilizados, conferindo ampla produtividade às cerâmicas alemãs, resultando ainda na redução do impacto ambiental (DUTRA, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 03 apresenta o fluxograma da metodologia adotada para o desenvolvimento da pesquisa, concomitantemente relacionando as caracterizações às etapas do trabalho.

Figura 03 - Fluxograma metodológico de desenvolvimento da pesquisa.



(Fonte: Autor, 2013)

A caracterização das matérias-primas, as argilas, foi o ponto de partida para a realização deste trabalho. Com base nos resultados das caracterizações das matérias-primas foi feito o estudo para a formulação de composições de massa que apresentassem as características mais adequadas para serem usadas no processo de monoqueima rápida.

Quanto à seleção das matérias-primas, foram escolhidos cinco pontos de extração da região sul de Santa Catarina, selecionados pela cooperativa de extração regional Coopemi, que adotou critério de seleção levando em conta a disponibilidade e tipologia dos argilominerais em suas jazidas. Assim, os cinco argilominerais

escolhidos representam cinco tipologias diferentes entre si e comuns na região. Estas informações são importantes para comparação das propriedades físico-químicas da cerâmica vermelha atualmente fabricada na região, segundo norma específica, em relação aos produtos obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

Após a caracterização das matérias-primas foi realizada a etapa de formulação de massa para uso no processo de monoqueima rápida de corpos de prova conformados por extrusão. A queima foi realizada em um forno de laboratório a rolo elétrico da Servitech Equipamentos Cerâmicos.

4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Coleta das amostras

Foram coletadas amostras de argilas com características distintas em cinco diferentes jazidas de extração da Coopemi, segundo orientação do responsável pelos processos de lavra da cooperativa. A análise visual já mostrava diferenças de cor e consistência entre as amostras.

Foram coletados aproximadamente 50 kg de amostra em cada jazida. A figura 04 mostra um dos pontos de extração.

Figura 04 - Local de coleta de uma das amostras, Argila MAA.



(Fonte: Autor, 2013)

As cinco amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas em ambiente adequado nas dependências do laboratório do Grupo de Materiais Cerâmico - GMC, da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, até serem processadas.

As etapas de secagem e moagem das amostras, assim como a formulação das massas cerâmicas, extrusão, secagem, queima e realização dos ensaios físicos com os corpos de prova, foram realizadas no laboratório do GMC e em outros laboratórios do Parque Científico e Tecnológico - iParque.

4.1.2 Preparação das Amostras

O primeiro processamento das matérias-primas para formulação das massas cerâmicas, confecção dos corpos de prova por extrusão e para realização dos ensaios de caracterização foi feito em um laminador com espaçamento de 2 mm entre os rolos, com a finalidade de homogeneizar e destorroar os aglomerados de argilominerais. O equipamento utilizado para este processamento pertence ao Laboratório de Cerâmica Vermelha do Sindicato da Indústria da Cerâmica Vermelha - SINDICER.

Previamente à confecção dos corpos de prova e caracterização química e mineralógica, as amostras dos argilominerais foram secas em estufa a 40°C por 48 h e moídas a seco em moinho de bolas por um período de 1 h, com elementos moedores de alumina. Estas duas etapas tiveram o objetivo de eliminar o excesso de umidade e reduzir o tamanho dos aglomerados.

Para a realização da análise química e mineralógica, as amostras foram secas em estufa a 40 °C durante 72 h. Em seguida, as amostras foram processadas em moinho excêntrico, com elementos moedores de alumina, e o material processado foi passado em malha 45 µm (#325 ABNT) para a separação do material passante em diâmetros equivalentes.

Para a etapa de processamento por extrusão foram utilizadas matérias-primas com diâmetro equivalente passante em 150 µm (#100 ABNT), no intuito de remover das amostras as partículas maiores, que poderiam alterar os resultados, pois as dimensões dos corpos de prova são pequenas, 10×1,5×1,0 cm³.

De maneira geral, as argilas utilizadas são distintas, sendo que há uma mescla de argilas de várzea e de morro, categorizadas localmente como argilas de várzea forte e fraca, e argilas de morro forte

e fraca. A parte final da nomenclatura é um adendo referencial ao local de extração.

A nomenclatura das amostras foi estabelecida conforme abreviação do nome dado pela cooperativa, tabela 02.

Tabela 02 - Nomenclatura das argilas

Nome de origem	Código
Várzea Forte AZ	VFoAZ
Várzea Fraca AZ	VFrAZ
Morro AA	MAA
Morro AS	MAS
Taguá	Taguá

Fonte: Autor, 2013

As matérias-primas utilizadas foram argilominerais naturais, que se enquadram de forma mais coerente à realidade da indústria de cerâmica vermelha.

A adição de matérias-primas nobres e ou aditivos na massa poderiam melhorar as propriedades finais visando o processo de monoqueima rápida, porém implicaria em um custo adicional não adequado ao preço de venda deste tipo de material.

4.2 CARACTERIZAÇÕES

A seguir estão descritas as técnicas utilizadas e os ensaios realizados para a caracterização das matérias-primas, formulações de massa e corpos de prova semiacabados e acabados.

4.2.1 Caracterização das Amostras e Massas Formuladas

Para caracterização das matérias-primas foram utilizadas técnicas experimentais para análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, mineralógica por difração de raios X, comportamento térmico por análise térmica diferencial, termogravimetria e dilatometria, distribuição do tamanho de partículas por difração a laser, e por fim, a determinação dos limites de plasticidade, conhecidos como limites de Atterberg, pela técnica de

indentação. Já para as massas formuladas foram determinados os limites de Atterberg.

4.2.1.1 Análise Química e Mineralógica

A análise química por espectrometria de fluorescência de raios X foi feita em um espectrômetro S2 Ranger Bruker, feita pelo Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da empresa Colorminas Colorifício e Mineração S/A de Criciúma.

Paralelamente foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação à 1000 °C cujo resultado está expresso junto aos óxidos analisados.

As análises de difração de raios X realizadas com as matérias-primas foram feitas no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da empresa Colorminas Colorifício e Mineração S/A de Criciúma, em um difratômetro Bruker, D2 phaser, com radiação incidente CuK_α de 1,5405 Å, operando a 30 kV e 15 mA, com intervalo 2θ entre 3,5° e 80°, e passo de 0,017°/min.

4.2.1.2 Análises Térmicas

Foram utilizadas três diferentes técnicas de caracterização para avaliação do comportamento térmico das matérias-primas, termogravimetria, análise térmica diferencial e dilatometria.

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas em um analisador simultâneo DTG/DTA/DSC TA Instruments, modelo SDT Q600, sendo que as técnicas termoanalíticas mais utilizadas em materiais argilosos são a ATD e TG (SANTOS, 1989), que complementam as demais técnicas de caracterização das argilas. A atmosfera empregada foi a de ar sintético, de 25 °C até 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise dilatométrica foi realizada nos laboratórios do SENAI de Criciúma, SC, utilizando um dilatômetro da marca NETZSCH modelo DIL 402 C. A atmosfera empregada foi a de ar sintético e o patamar de aquecimento foi de 20 até 1250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.1.3 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP)

Para a determinação da DTP que compõe as amostras foi utilizado o método de espalhamento a laser de baixo ângulo (analisador

a laser). O equipamento utilizado foi o CILAS, modelo 990, que permite medir intervalos de tamanhos de partículas de 0,2 a 500 μm . Esta análise foi efetuada pelo Laboratório de Pesquisa e Inovação da empresa Colorminas Colorifício e Mineração S/A de Criciúma-SC.

O intervalo de medição do equipamento forneceu informações relevantes com relação aos resultados obtidos, pois permitiu avaliar distribuições de tamanho de partículas em intervalos abaixo de 2 μm , definição por vários autores do intervalo de tamanho de partículas que caracteriza as argilas.

4.2.1.4 Plasticidade

A plasticidade foi determinada com a utilização de um plasticímetro desenvolvido por Constantino, 2007 e cuja técnica é descrita por Modesto, 2008 quando da determinação da plasticidade pelo método de indentação.

O método de indentação consiste em medir a resistência que uma massa cerâmica impõe quando submetida a uma força aplicada por um punção, medida em kilograma, cuja interpretação gráfica é dada pela força máxima aplicada em função do percentual de umidade da massa.

A figura 05 mostra a imagem do plasticímetro desenvolvido por Constantino, 2007.

Figura 05 - Plasticímetro de Indentação



(Fonte: Autor, 2014)

A partir dos resultados obtidos no ensaio de plasticidade, foi possível determinar os limites de Atterberg, levando em consideração que o limite de liquidez (L_L) marca a mudança do estado líquido para o estado plástico à medida que a argila vai perdendo umidade e adquirindo consistência, ou vice-versa, enquanto que o limite de plasticidade (L_P) indica a mudança entre os estados plástico e sólido em que a argila se encontra.

A diferença entre o L_L e o L_P fornece o Índice de Plasticidade (IP) das argilas, conforme a equação 01.

$$IP = L_L - L_P \quad \text{eq. 01}$$

4.2.2 Caracterização após Extrusão

Para a caracterização dos corpos de prova após a extrusão foram feitos os ensaios de retração linear de secagem e densidade aparente, realizados tanto para as matérias-primas quanto para as massas formuladas.

4.2.2.1 Retração Linear de Secagem (RL_S)

Com as medidas do comprimento da amostra após a extrusão (L_u) e do comprimento da amostra após a secagem a 110 °C (L_s) calcula-se o valor da retração linear de secagem (RL_S) por meio da equação 02 (WOLFF, 2008).

$$RL_S(\%) = \frac{L_u - L_s}{L_u} \times 100 \quad \text{Eq. 02}$$

O equipamento usado para medição do comprimento das peças foi um paquímetro digital Digimess, com precisão de 0,01 mm.

A evolução da retração linear de secagem em função da perda de água de conformação é representada pela chamada curva de Bigot, que auxilia no desenvolvimento da curva de secagem (VIEIRA, 2003).

Para o desenvolvimento da curva de Bigot foram feitas as medidas de variação de massa e comprimento dos corpos de prova submetidos ao processo de secagem em estufa a 100 °C com o controle da variação dimensional até massa constante.

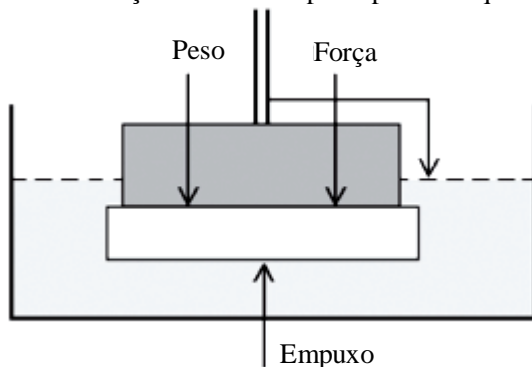
Os valores foram expressos em percentual, tabelados e plotados para avaliação do comportamento dimensional dos corpos de prova durante o processo de secagem, com medições a cada 30 min.

4.2.2.2 Densidade Aparente a Verde (D_{apV})

Para execução do ensaio foi utilizado o princípio de Arquimedes, regido pelas forças atuantes apresentadas conforme figura 08.

O equipamento utilizado foi um empuxímetro de mercúrio, constituído de um recipiente contendo mercúrio posicionado sobre uma balança de precisão, onde a amostra é submersa com o auxílio de uma haste, quando é realizada a leitura da massa relativa à força de empuxo, ao mesmo tempo em que a temperatura do mercúrio é aferida por um termômetro.

Figura 06 - Forças atuantes do princípio de Arquimedes.



(Fonte: Adaptado de DAL BÓ, 2002)

As equações utilizadas para o cálculo da densidade aparente pelo método de mercúrio são apresentadas abaixo:

$$E = P + F \quad \text{Eq. 03}$$

E = Massa do volume de líquido deslocado

$$E = \rho_{Hg} \times V_{desl.} \times g \quad \text{Eq. 04}$$

Para este caso: $V_{desl.} = V_{AP}$ Eq. 05

$$\text{Então:} \quad \rho_{Hg} \times V_{AP} \times g = m_1 \times g + m_2 \times g \quad \text{Eq. 06}$$

$$V_{AP} = \frac{m_1 + m_2}{\rho_{Hg}} \quad \text{Eq. 07}$$

A densidade aparente pode ser expressa por:

$$\rho_{AP} = \frac{m}{V_{AP}} \quad \text{Eq. 08}$$

Incluindo a Eq. 07 tem-se:

$$\rho_{AP} = \frac{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}{\rho_{Hg}} \quad \text{Eq. 09}$$

onde:

m_1 = Massa do corpo de prova sobre o mercúrio (g)

m_2 = Massa de mercúrio deslocado pela amostra cerâmica (g)

V_{AP} = Volume aparente da amostra cerâmica (cm³)

ρ_{Hg} = Densidade do mercúrio na temperatura do ensaio (g/cm³)

4.2.3 Caracterização do Produto Acabado

Entende-se como produto acabado o corpo de prova queimado. Para a caracterização do produto acabado foram efetuados os ensaios de retração linear de queima, resistência mecânica à flexão, módulo elástico flexional, absorção de água, densidade aparente e cor de queima.

4.2.3.1 Retração Linear de Queima (RL_Q)

Com o auxílio de um paquímetro digital foram feitas as medidas do comprimento da amostra após a secagem em estufa a 110 °C (L_s) e após a queima em um forno a rolos a 950 e 1050 °C (L_q), sendo calculado o valor da retração linear de queima (RL_Q) pela equação 10 (WOLFF, 2008).

$$RL_Q(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

4.2.3.2 Módulo de Resistência à Flexão (MRF)

É definida por valores de limite mínimo de solicitações à ruptura por flexão de peças inteiras ou partes de cerâmica vermelha (FACINCANI, 2002).

O equipamento utilizado para execução deste ensaio foi uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 10.000, com capacidade máxima de 10.000 kgf.

O procedimento adotado foi o ensaio com três pontos de apoio, sendo que a distância entre os apoios e o aumento de carga foram especificados conforme método de ensaio e procedimento interno do Instituto de Engenharia e Tecnologia da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

A equação 11 determina o valor da tensão de ruptura dos corpos de prova após a queima.

$$TRF = \frac{1,5 \times P \times L}{a^2 \times b} \quad \text{Eq. 11}$$

onde:

TRF = tensão de resistência à flexão (MPa);

P = carga máxima atingida no momento da ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

a = espessura do corpo de prova (mm);

b = largura do corpo de prova (mm).

4.2.3.3 Absorção de Água (AA)

O método de ensaio foi executado conforme a norma NBR 15270-3 (ABNT, 2005). Assim, os corpos de prova após a queima foram resfriados na saída do forno e pesados logo em seguida (M_s). Posteriormente eles foram acondicionados em um recipiente onde foi adicionada água e o conjunto foi aquecido por uma manta, permanecendo sob fervura durante 2 h.

Durante a fervura os corpos de prova foram mantidos cobertos pela água e afastados do fundo do recipiente. Após este tempo, o aquecimento foi interrompido e as amostras deixadas resfriar nesse meio até temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram retirados do recipiente, eliminando-se o excesso de água com um pano úmido. Eles foram então pesados para a determinação da massa do corpo de prova saturado (M_{sat}).

De acordo com as normas NBR 15270-1 (ABNT, 2005a) e NBR 15270-2 (ABNT, 2005b) a absorção de água em bloco cerâmico para alvenaria deve ser superior a 8% e inferior a 22%, sendo um ensaio normativo simples, pode ser desenvolvido por empresas de todos os tamanhos sem grande investimento.

Usando a equação 12 foi possível calcular a absorção de água (AA) dos corpos de prova [(NBR 15270-1 (ABNT, 2005a) e NBR 15270-2 (ABNT, 2005b), in:WOLFF, 2008)].

$$AA = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Eq. 12}$$

sendo:

AA = absorção de água (%);

M_s = massa do corpo de prova após a queima (g);

M_{sat} = massa do corpo de prova saturado em água (g).

4.2.3.4 Densidade Aparente (Dap_Q)

O ensaio de densidade aparente (Dap_Q) usado para avaliação do produto acabado procedeu conforme a mesma metodologia aplicada na avaliação dos corpos de prova à verde (Dap_V), produto semiacabado, descrita no item 4.2.2.3.

A avaliação da densidade aparente (Dap_Q) do material queimado tem importância quando comparada com a densidade a verde (Dap_V) do material, pois permite avaliar a densificação dos corpos de prova, relacionando-a a outras propriedades, como absorção de água e resistência mecânica.

A correlação entre as propriedades foi feita de acordo com as correlações apresentadas no trabalho de Ngun, 2011, qual associou os altos valores de resistência à flexão aos baixos valores de absorção de água e densidade aparente alta.

4.2.3.5 Cor de Queima

A cor de queima é uma propriedade importante a ser avaliada devido ao valor estético do produto final, que pode ser um fator determinante quando da definição do tipo de aplicação que uma argila terá, ou por vezes até limitar o seu percentual de uso em uma composição.

Para avaliação dos corpos de prova foi feito uma análise visual quanto à cor de queima, efetuando-se as devidas considerações sobre as possíveis correlações existentes entre a cor apresentada pelos corpos de prova queimados e as propriedades características encontradas nas outras caracterizações feitas.

4.2.3.6 Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi feita com o auxílio de duas técnicas, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico, iParque, da UNESC.

As imagens de microscopia ótica foram feitas em um estereoscópio LONGWAY LW-T102T, em uma escala de aumento de 50 vezes. As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss, modelo EVOMA10, no Laboratório de Cerâmica Técnica, CerTec, da UNESC.

Inicialmente foi feita a preparação das amostras, que foram cortadas a um tamanho de $0,5\text{ cm}^3$, lavadas com água para retirada de partículas soltas, secas em estufa a 110°C por 12 h e metalizadas com a deposição de uma fina camada de ouro para serem analisadas por MEV.

Nas duas técnicas de microscopia as amostras foram analisadas diretamente sobre a superfície de fratura, em diferentes regiões da amostra e em diferentes aumentos da imagem.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

No estudo feito por Botega, 2009 após uma completa caracterização das matérias-primas cerâmicas seguiu-se para a etapa de formulação das composições mais adequadas às etapas posteriores, sendo uma sequência análoga adotada para a pesquisa.

No intuito de promover a queima por monoqueima rápida, a formulação tradicional para cerâmica vermelha foi reformulada utilizando-se métodos estatísticos.

A análise química e mineralógica das matérias-primas forneceu informações que puderam ser relacionadas às propriedades características encontradas, sendo adotado um planejamento experimental de misturas como ferramenta para a definição das formulações. Para tanto, foram escolhidas três das cinco argilas disponíveis para serem usadas no planejamento de misturas e definição das formulações.

A escolha de três das cinco matérias-primas teve o propósito de reduzir o número de experimentos, direcionando o foco do trabalho àquelas matérias-primas que apresentaram as melhores propriedades para promoverem a realização do objetivo geral do trabalho.

Misturas são sistemas cujas propriedades dependem das proporções relativas dos seus componentes e não de suas concentrações.

É importante salientar que a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável, dependente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade (CORNELL, 1990), matematicamente descrito como na eq. 13.

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad \text{Eq. 13}$$

onde q é o número de componentes da mistura e x_i são os componentes.

O modelamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo um planejamento experimental específico, conhecido como planejamento estatístico de misturas. Essa denominação é utilizada para diferenciá-lo do planejamento fatorial empregado no modelamento de variáveis de processo.

A complexidade do modelo matemático irá depender do planejamento estatístico de empregado e do número de componentes da mistura. Esse planejamento envolve a execução de um número exato de experimentos, necessários para o ajuste do modelo matemático selecionado e para permitir a determinação dos parâmetros com o mínimo de erro (CORNELL, 1973).

Após a escolha das três matérias-primas que apresentaram as propriedades mais adequadas ao trabalho, foi projetada a matriz de planejamento conforme apresentado na tabela 03.

Tabela 03 - Matriz de planejamento de misturas

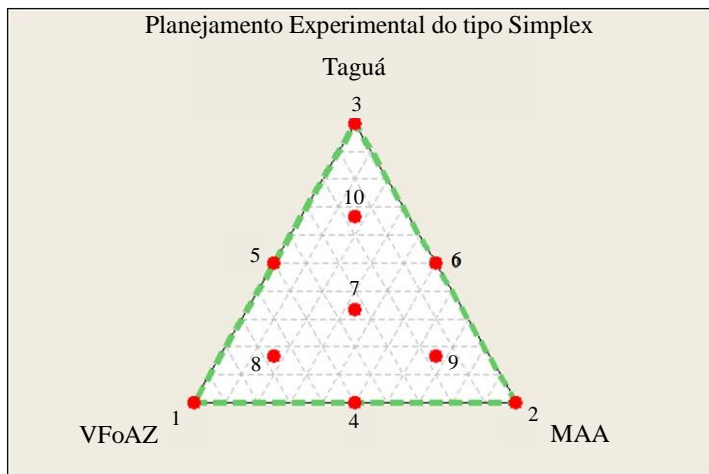
Nº do Experimento	MP 1	MP 2	MP 3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,33	0,33	0,33
8	0,67	0,17	0,17
9	0,17	0,67	0,17
10	0,17	0,17	0,67

Fonte: Autor, 2014

A matriz foi montada com três variáveis, com pontos centrais em relação ao ponto central e aos extremos.

A figura 07 mostra a área de cobertura do planejamento para a qual foi utilizado o planejamento experimental de misturas cujo modelo linear é dado por $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$, com a restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ (NETO, 2001).

Figura 07 - Área de cobertura da matriz planejamento do tipo Simplex



(Fonte: Fonte: NETO, 2001)

4.4 CONFORMAÇÃO

Os sistemas de conformação de argilominerais mais utilizados são a extrusão, prensagem a úmido, prensagem a seco e conformação à mão em massa mole. Para realização deste trabalho, foi adotado o sistema por extrusão, que é o mais utilizado para obtenção de blocos vazados e tabelas.

O processo de extrusão na indústria de cerâmica vermelha é uma etapa do processo na qual se utiliza uma extrusora, denominada na linguagem cerâmica como "maromba" para dar forma a produtos como blocos vazados e tabelas.

A alimentação da massa deve ser proporcional à produção conformada, diminuindo nas etapas seguintes devido às perdas, em massa, de água de umidificação, água estrutural, matéria orgânica, carbonatos, entre outros elementos de sua constituição.

A extrusora tem a função de homogeneizar, desagregar e compactar a massa cerâmica dando forma ao produto desejado (TUBINO, 2006).

Para a conformação dos corpos de prova foi utilizada uma extrusora a vácuo Servitex.

Os corpos de prova foram cortados com dimensões aproximadas de 10,0x1,5x1,0 cm. As dimensões dos corpos de prova foram definidas em função dos ensaios realizados, sendo pré-definidos o tamanho e o formato.

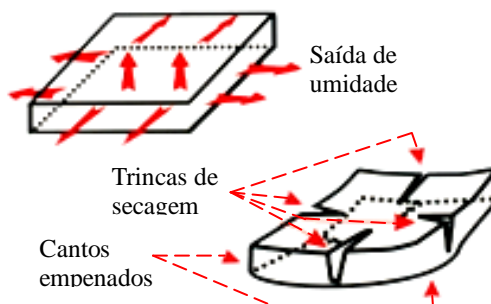
4.5 SECAGEM

No processo de monoqueima rápida, se uma peça for levada à etapa de queima já com trincas oriundas da etapa de secagem, elas poderiam se propagar rapidamente devido à expansão dos vapores de umidade residual no início do processo de queima, levando a peça à ruptura.

Assim, após extrudados, para evitar formação de trincas (figura 08) e o rompimento dos corpos de prova, os mesmos foram pesados, secos por 24 h à temperatura ambiente e em estufa a 110 °C por mais 24 h e então resfriados dentro da estufa até 40 °C para evitar a reabsorção de umidade.

A etapa de secagem não é o foco de estudo deste trabalho, porém é parte fundamental no processo de obtenção de cerâmica vermelha, pois muitas das perdas ocorrem devido a processos de secagem mau projetados.

Figura 08 - Trincas de secagem



(Fonte: Adaptado de <http://www.portorossi.art.br/secagem01.htm>, 2013)

4.6 PROCESSO DE MONOQUEIMA RÁPIDA PARA CERÂMICA VERMELHA

A queima é uma das etapas mais delicadas do processo cerâmico. Eventuais defeitos originados nas etapas anteriores revelam-se somente quando o material é queimado. Consiste em submeter as peças conformadas e secas a uma dada temperatura para que elas adquiram as propriedades desejadas, dentro de valores especificados. Na cerâmica vermelha os produtos são queimados em fornos a temperaturas entre 850 °C e 1150 °C (MAS, 2005, TUBINO, 2006).

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado o processo de queima de produto de cerâmica vermelha conformado por extrusão de uma massa plástica em um período de 30 min e 90 min com temperaturas de 950 e 1050 °C. Para isto foi escolhido o forno a rolos (figura 09) como tecnologia de queima.

Figura 09 - Forno a rolos



(Fonte: Autor, 2014)

Algumas dificuldades eram esperadas no desenvolvimento do trabalho, como as indicadas por Facincani (2002) para este tipo de processo:

- Lascamentos na entrada do forno, quando a velocidade de deslocamento do produto que entra em contato com a atmosfera aquecida do forno for maior que a velocidade de remoção da umidade residual de secagem;

- Bolhas e inchamentos devidas aos gases que se formam durante a queima, como a volatilização de substâncias orgânicas, vapor da água de cristalização, dissociação de carbonatos, entre outros;
- A ocorrência de coração negro devido à presença de substâncias orgânicas, do percentual contido e da oxidação incompleta quando da combustão destas substâncias no interior do material argiloso, reduzindo os óxidos de ferro presentes na matéria-prima.

Após a realização dos ensaios pós-secagem, os corpos de prova foram queimados em um forno a rolos elétrico marca SERVITECH.

A primeira queima realizada com os corpos de prova das matérias-primas puras foi feita com um ciclo de queima de 90 min à temperatura de 950 °C na zona de queima. A queima das formulações foi realizada conforme tabela 04.

Tabela 04 - Identificação das variáveis de queima do experimento.

Nº de Formulações	Temperatura de queima		Tempo de queima	
	950 °C	1050 °C	30 min.	90 min.
10				

Fonte: Autor, 2014

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização das amostras foi realizada segundo ensaios normativos e não normativos aplicados às matérias-primas e também aos corpos de prova submetidos a diferentes condições de processamento, no intuito de obter informações suficientemente confiáveis e que delimitassem o trabalho de forma concisa, atendendo o objetivo geral da pesquisa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para determinação de algumas características importantes para o desenvolvimento inicial do trabalho, foram efetuados os seguintes ensaios com as matérias-primas:

Ensaios de caracterização;

- Análise Química, Mineralógica e Térmica, Distribuição de Tamanho de Partícula e Plasticidade.

Ensaios tecnológicos;

- Retração linear de queima e secagem, Absorção de água, Resistência mecânica, Densidade aparente e Microscopia.

5.1.1 Análise Química

As amostras das argilas coletadas apresentam composições típicas de argilas para cerâmica vermelha, segundo Santos (1992 v1), com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

A análise química teve por objetivo verificar a presença nas argilas de algum elemento ou óxido essencial ou prejudicial para a formação de fases necessárias à obtenção das propriedades físico-químicas desejadas em produtos cerâmicos destinados para fins estruturais e/ou preenchimento de paredes.

O conteúdo de SiO_2 presente está relacionado principalmente com a existência de silicatos e sílica livre nas matérias-primas. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos.

A sílica livre pode ser proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedades criptocristalinas, com minúsculos cristais) e ácidos silícicos amorfos, além da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e outros minerais argilosos e não argilosos que possuem silício em sua composição química (SANTOS, 1992 v1).

A tabela 05 apresenta a composição química em óxidos das amostras analisadas para fração passante em #325 ABNT (<45 µm).

Tabela 05 - Análise química da fração argilosa, passante em 45 µm

(%)Argilas	MAS	MAA	Taguá	VFoAZ	VFrAZ
SiO ₂	62,0%	70,2%	68,2%	62,4%	78,8%
Al ₂ O ₃	18,2%	16,0%	16,3%	21,3%	11,4%
Fe ₂ O ₃	9,3%	4,4%	4,5%	3,1%	2,9%
CaO	0,1%	0,2%	0,2%	0,1%	-
K ₂ O	1,7%	2,7%	2,9%	1,7%	0,3%
MgO	0,4%	0,9%	1,3%	0,5%	0,2%
Na ₂ O	0,4%	0,1%	0,1%	-	-
P ₂ O ₅	0,1%	0,1%	0,1%	-	-
TiO ₂	1,0%	0,5%	0,7%	1,0%	0,6%
P.F	7,0%	5,0%	5,7%	10,0%	5,8%

Fonte: Autor, 2014

A análise das argilas apresentou percentuais de SiO₂ de 62,0% a 78,8%, o que as caracteriza como matérias-primas altamente silicosas, sendo a matéria-prima VFrAZ a que possui o maior percentual deste óxido (SANTOS, 1992 v1).

A alumina existente em uma argila está em sua maior parte combinada formando os argilominerais, geralmente caulinita (SANTOS, 1992 v1).

Os resultados obtidos não caracterizam as argila estudadas como refratárias, pois a tabela 05 apresenta percentuais de 11,4% a 21,3% deste óxido, valores que segundo Santos (1992 v1) estão abaixo dos 46% normatizados pela ABNT, sendo as argilas estudadas denominadas como silicoaluminosas.

As amostras analisadas mostraram-se típicas de uma cerâmica vermelha, com perdas ao fogo de 5,0% a 10,0%, e percentuais de Fe₂O₃ de 2,9% a 9,3%. Estes percentuais de Fe₂O₃ resultam em diferentes tonalidades.

Roveri, 2007, observou variações de tonalidades de laranja a avermelhado pela influência do ferro a temperaturas acima de 1000 °C,

às quais o autor atribuiu à liberação de Fe^{2+} presente na ilita da composição mineralógica de sua argila.

Os teores mais elevados de álcalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{CaO}$ somados para as argilas MAA e Taguá, 3,8% e 4,6%, respectivamente, proporcionam menor efeito fundente para estas argilas.

Os menores valores percentuais de álcalis para as argilas MAS e VFoAZ, 2,6% e 2,3%, respectivamente, são também interessantes para a queima destas argilas. Porém, a argila VFrAZ apresenta 0,5% destes óxidos, o que pode proporcionar uma maior de refratariedade à massa, em função também de seu elevado teor de SiO_2 e Al_2O_3 , somando 90,2%.

A presença de CaO e MgO proporcionam pouco efeito fundente em temperaturas abaixo de 1100°C , sendo comumente provenientes da calcita, dolomita e gipsita. Já o Na_2O e o K_2O proporcionam um efeito fundente intenso abaixo de 1100°C e são comumente provenientes de feldspatos (SANTOS, 1992 v1).

5.1.2 Análise Mineralógica

As matérias-primas MAA e MAS possuem em sua composição além do quartzo e da caulinita, os argilominerais mica e, ou muscovita, para as quais a discriminação entre estas duas tipologias de argilominerais não é muito fácil, assim, aparecem juntas nos difratogramas.

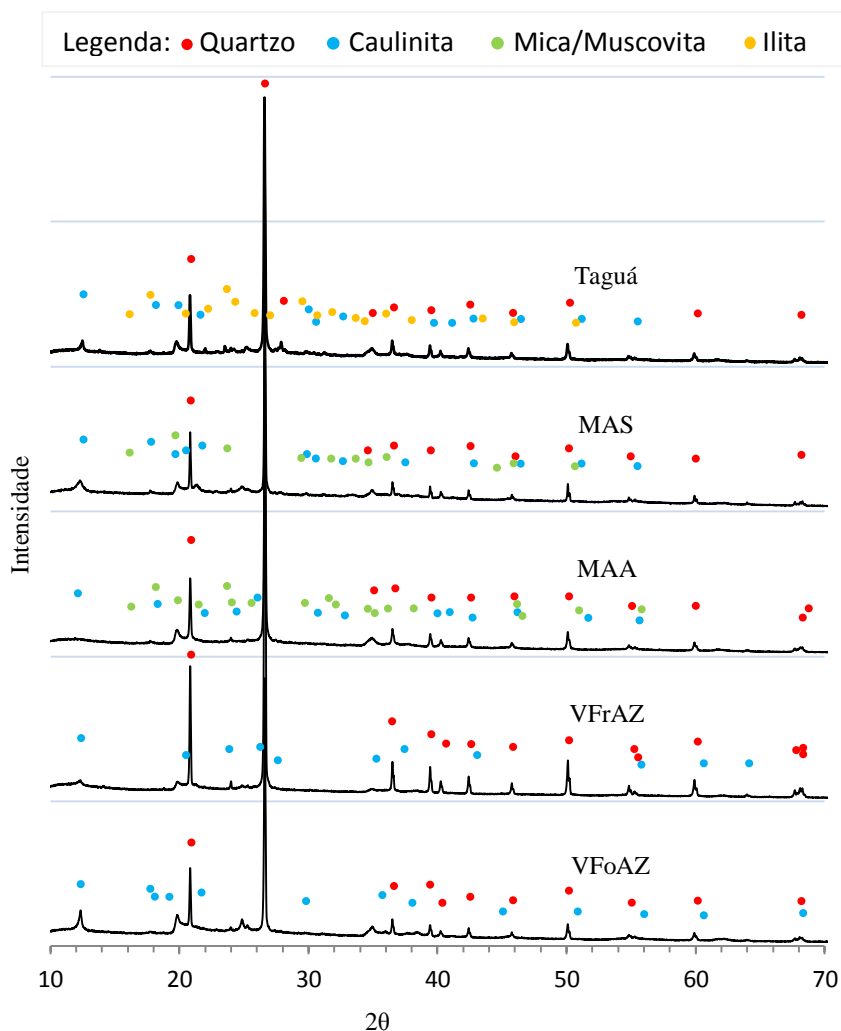
A matéria-prima Taguá apresenta, além de quartzo e caulinita, o argilomineral ilita, que por sua vez proporciona a obtenção de produtos de qualidade devido a sua plasticidade moderada e menor temperatura necessária para queima, resultado da presença de cátions de álcalis em sua estrutura.

Manoharan (2011) correlacionou melhoras na resistência à compressão em função de diferenças na composição mineralógica das argilas, e menciona que as propriedades físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas afetam a resistência do produto final.

Algumas das características de processo e algumas das características finais dos produtos obtidos atribuídas às diferenças na tipologia mineralógica das matérias-primas podem gerar informações que ajudam nas tomadas de decisão do produtor quando da utilização de uma determinada matéria-prima.

Os padrões de difração de raios X das amostras analisadas apresentados na figura 10 mostram basicamente as fases cristalinas do quartzo, caulinita, mica/muscovita e illita, sendo que todas possuem em comum o mineral acessório quartzo e o argilomineral caulinita, sendo que as matérias-primas VFrAZ e VFoAZ apresentam somente as fases.

Figura 10 - DRX das matérias-primas



(Fonte: Autor, 2013)

5.1.3 Análises Térmicas

5.1.3.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

As figuras 11 à 15 apresentam o comportamento térmico das matérias-primas. As curvas apresentam fases em comum, típicas de argilominerais.

Analisando-se as curvas de TG e suas respectivas derivadas, pode-se perceber uma redução do percentual de massa que se inicia a aproximadamente 50°C para todas as amostras, estabilizando-se a $\approx 100^\circ\text{C}$, o que pode ser atribuído à perda da água livre e adsorvida, com valores próximos a 2% para as argilas Taguá, MAS e VFrAZ, e 4% para as argilas VFoAZ e MAA. A diferença pode estar relacionada ao percentual de fração argilosa das matérias-primas, sendo as maiores frações para as argilas VFoAZ e MAA.

A perda de matéria orgânica é contínua até a temperatura de $\approx 400^\circ\text{C}$ para todas as matérias-primas. Para temperaturas maiores ocorre uma segunda perda de massa atribuída à desidroxilação principalmente do argilomineral caulinita, presente em todas as argilas estudadas (SILVA, 2007, GARDOLINSKI, 2001). A partir de 600°C há uma estabilização quanto à perda de massa, permanecendo estável até o fim do ensaio.

A análise das curvas de ATD permite identificar as reações endotérmicas e exotérmicas observadas.

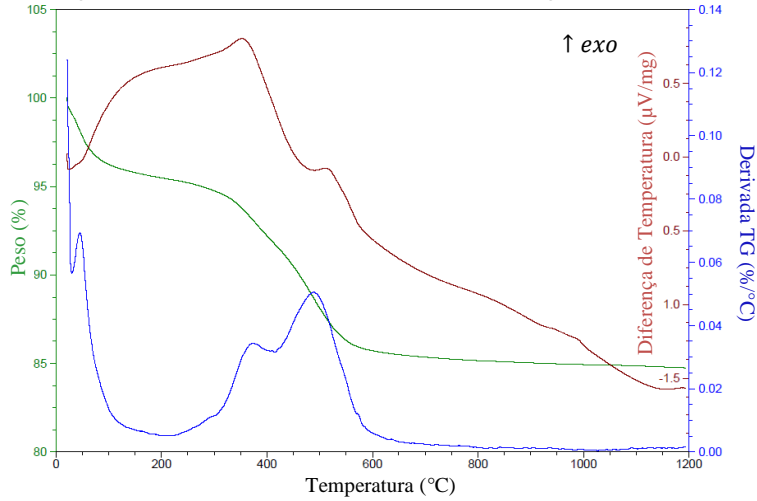
Inicialmente observa-se dois pequenos picos endotérmicos a 50°C para as argilas VFoAZ e VFrAZ, atribuídos ao início da eliminação da água adsorvida pelos argilominerais.

Para a argila VFoAZ a aproximadamente 350°C há um pico exotérmico mais evidente que nas outras matérias-primas, que pode ser atribuído à eliminação de matéria orgânica, pois este argilomineral apresenta o maior percentual de perda ao fogo.

Um pico endotérmico a aproximadamente 520°C aparece em todas as curvas e pode ser atribuído ao processo de desidroxilação da fase caulinita presente nas amostras (SANTOS, 1992v3, GARDOLINSKI, 2003), pois está associado à perda de massa que acompanha esta variação térmica, qual pode ser percebida tanto na curva TG quanto em sua derivada.

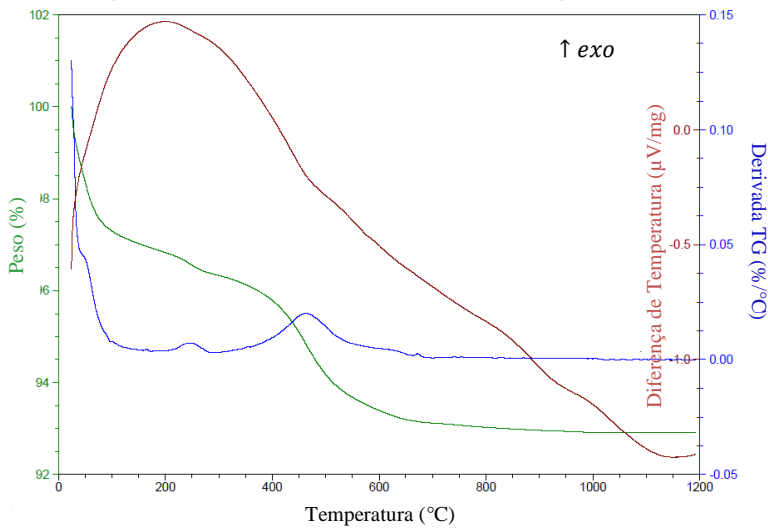
As curvas correspondentes às matérias-primas MAS e VFrAZ apresentam pequenos picos endotérmicos em torno de 570°C , os quais podem ser relacionados à transformação alotrópica do quartzo α para quartzo β (VIEIRA, 2000).

Figura 11 - Análises Térmicas, TG/ATD Argila VFoAZ



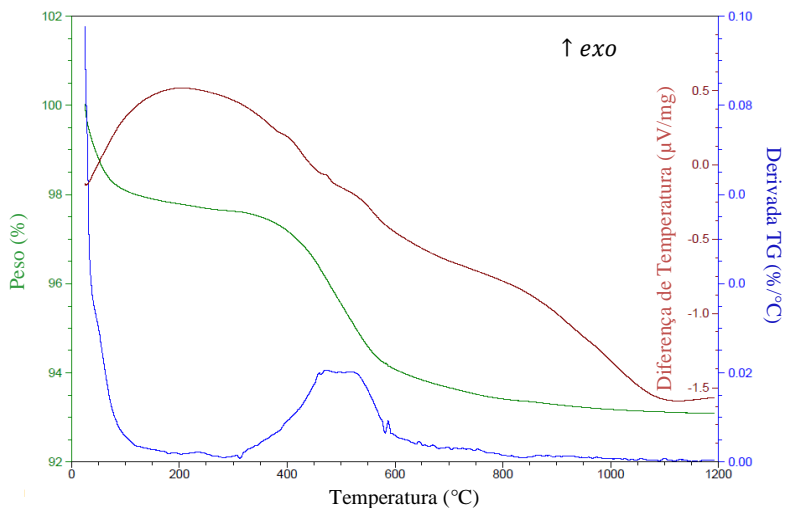
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 12 - Análise Térmica, TG/ATD Argila MAA



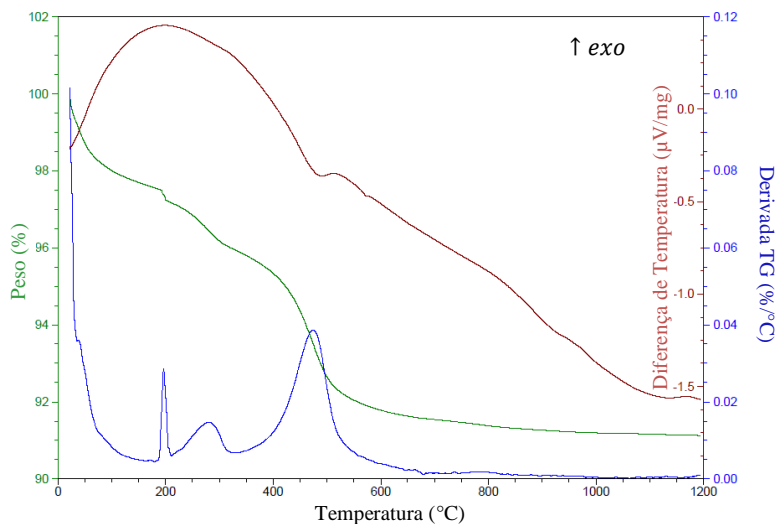
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 13 - Análise Térmica, TG/ATD Argila Tágua



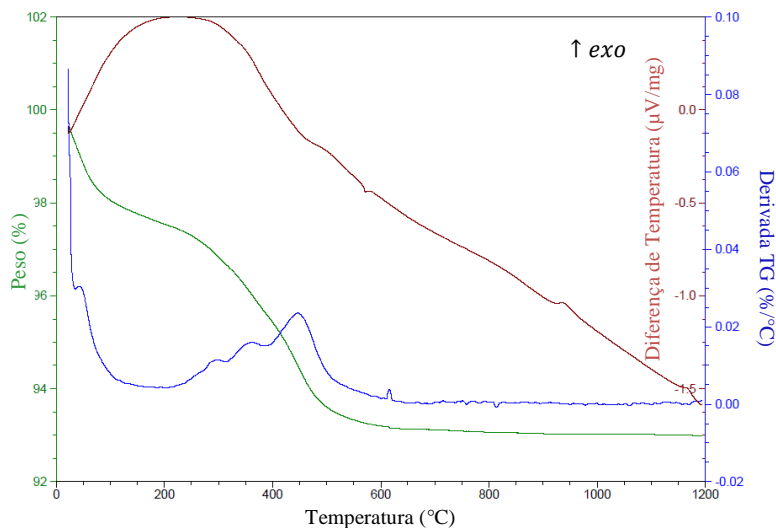
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 14 - Análise Térmica, TG/ATD Argila MAS



(Fonte: Autor, 2014)

Figura 15 - Análise Térmica, TG/ATD Argila VFrAZ



(Fonte: Autor, 2014)

As curvas apresentaram um pequeno pico exotérmico entre 950°C e 1000°C para todas as matérias-primas, porém, estes picos se apresentaram mais evidentes para as argilas VFoAZ, MAA e VFrAZ; sendo que esta ocorrência pode ser atribuída à nucleação da mulita (GOMES, 1986).

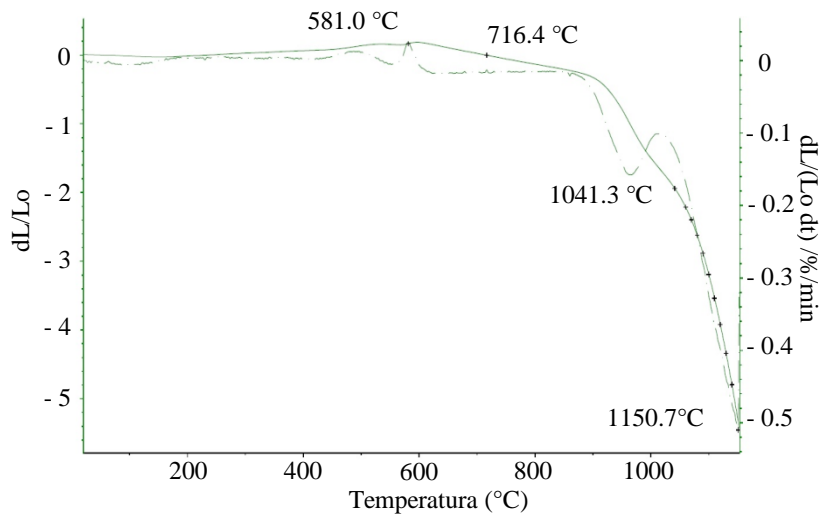
5.1.3.2 Dilatometria

As figuras 16 a 20 mostram o comportamento dilatométrico das matérias-primas, submetidas a um ciclo de queima com taxa de aquecimento de 10 °C/min de 25 °C a 1200 °C em atmosfera de ar sintético.

As variações dimensionais apresentadas nos gráficos de dilatometria são correspondentes às variações observadas nas matérias-primas durante o processo de queima, e podem ser descritas em função dos diversos fenômenos físico-químicos que ocorrem na queima.

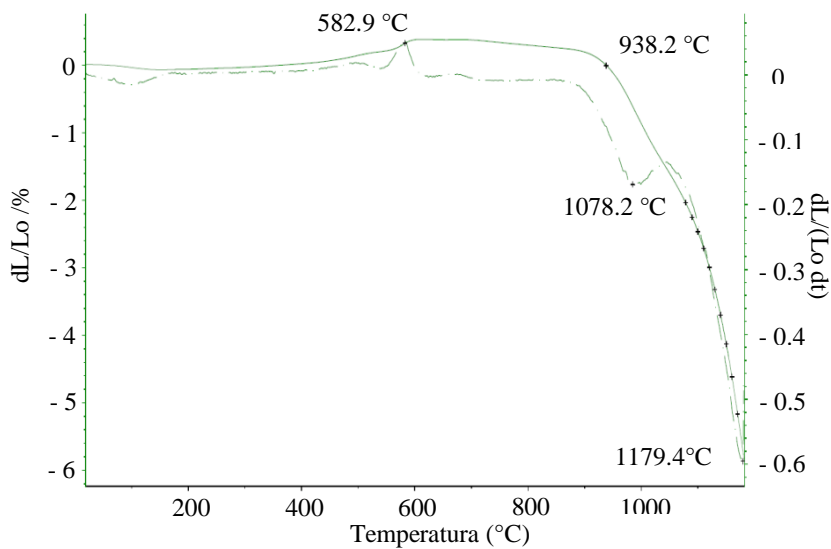
Uma ligeira expansão seguida por retração entre a temperatura ambiente e 120 °C pode ser atribuída à água adsorvida, mais evidente nas argilas MAA e VFrAZ, tendo menor magnitude nas outras matérias-primas.

Figura 16 - Curva dilatométrica da MP VfoAZ



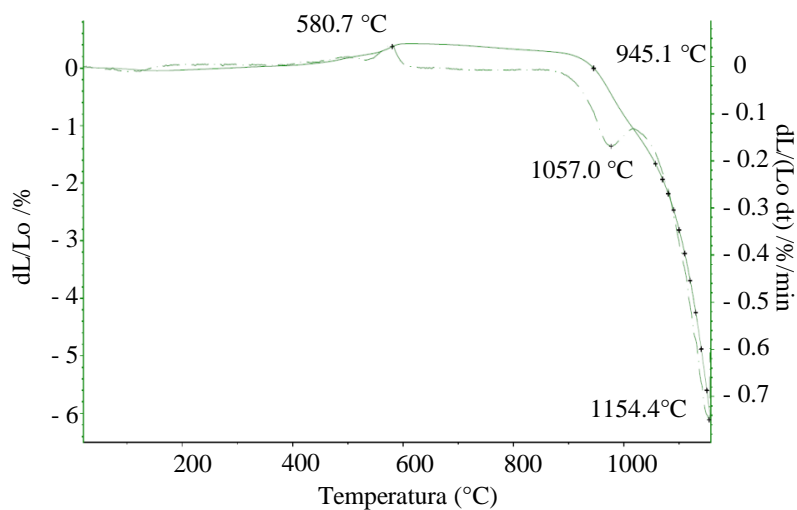
(Fonte: Autor 2013)

Figura 17 - Curva dilatométrica da MP MAA



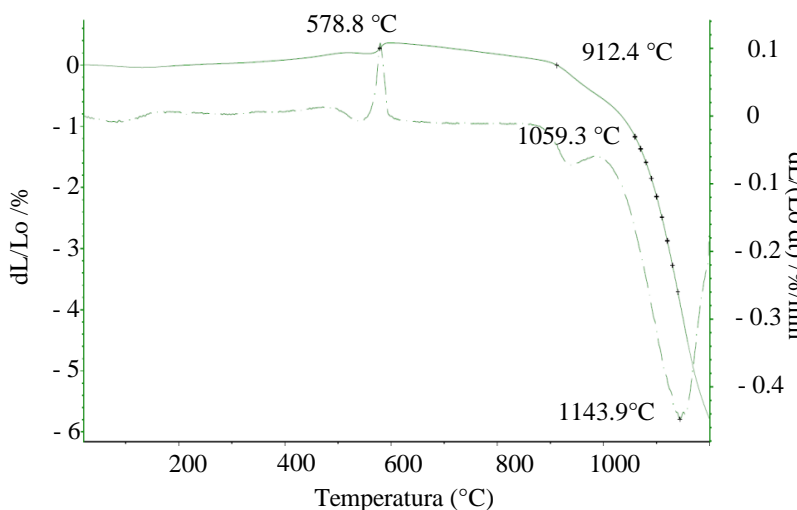
(Fonte: Autor 2013)

Figura 18 - Curva dilatométrica da MP Taguá



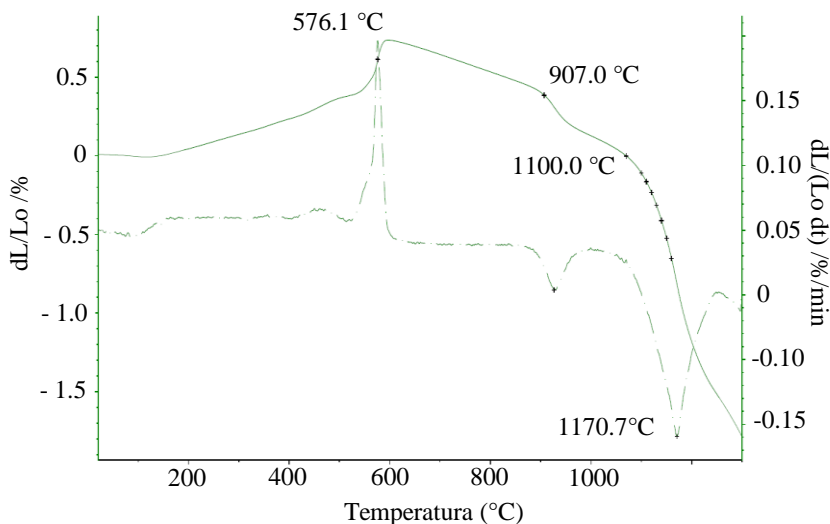
(Fonte: Autor 2013)

Figura 19 - Curva dilatométrica da MP MAS



(Fonte: Autor 2013)

Figura 20 - Curva dilatométrica da MP VFrAZ



(Fonte: Autor 2013)

Uma rápida expansão em todas as matérias-primas entre 500 e 600 °C pode ser atribuída a fenômenos como a desidroxilação da argila e transformação alotrópica do quartzo α para quartzo β (BACCOUR, 2009), sendo que a transformação alotrópica do quartzo alfa para beta é uma variação de volume devido a um pequeno giro de um dos tetraedros de sua estrutura com relação aos outros (KINGERY, 1976; CALLISTER, 2008).

As argilas MAS e VFrAZ apresentam a maior variação dimensional, compatível com o valor do alfa (tabela 06) encontrado para a VFrAZ, seguida pela matéria-prima MAS.

Outro evento de expansão seguido de retração que ocorre em torno de 900 a 1000 °C em todas as matérias-primas foi atribuído por Das (2005) à formação da fase espinélio γ - Al_2O_3 quando da avaliação de composições com argilas caulínicas e quartzosas.

Com relação às temperaturas de máxima taxa de densificação (T_{MD}), as amostras apresentaram valores entre 1040 e 1100 °C, consideradas elevadas para a queima de cerâmica vermelha. O baixo teor em óxidos alcalinos e alcalino-terrosos resulta em argilas um pouco refratárias durante a queima. Apesar dos valores de T_{MD} apresentados,

optou-se por temperaturas de queima de 950 e 1050 °C, mais compatíveis com as praticadas na queima de cerâmica vermelha.

A tabela 06 apresenta os valores das temperaturas de máxima taxa de densificação (T_{MD}), bem como os valores do coeficiente de expansão térmica (CET) determinados entre 25 a 325 °C e a retração total (R_T) na temperatura de término do processo de sinterização.

Tabela 06 - Resultados obtidos no ensaio de dilatometria.

Mat. Prima	T_{MD} , °C	CET, $\times 10^{-6}$ °C ⁻¹	R_T , %
VFoAZ	1041,3	5,87	-4,8
MAA	1078,2	7,45	-5,2
Taguá	1057,0	7,53	-5,6
MAS	1059,3	5,75	-3,7
VFrAZ	1100,0	10,39	-0,65

Fonte: Autor, 2013

A retração final das amostras (R_T) variou entre -0,65 e -5,6 %. A retração das amostras MAS e principalmente VFrAZ foi relativamente baixa, indicando menor formação de fases vítreas, necessárias quando se pretende utilizar o processo de monoqueima rápida. Porém, esta menor retração resulta em maior estabilidade dimensional das peças após a queima.

A presença de Fe_2O_3 e K_2O acelera o processo de sinterização (MAHMOUDI, 2008) das amostras, porém a retração final de queima também está associada à presença de matéria orgânica nas argilas, que é volatilizada durante a queima, causando retração. Deste modo, o resultado da análise química das argilas está em concordância com os valores de retração apresentados pelas amostras.

Finalmente, o coeficiente de expansão térmica (CET) de todas as argilas são equivalentes, entre 5,8 e $7,5 \times 10^{-6}$ °C⁻¹, com exceção da argila VFrAZ, com $10,4 \times 10^{-6}$ °C⁻¹. Elevados valores de CET resultam em maior probabilidade de trincas de resfriamento nas amostras devido à menor resistência ao choque térmico.

5.1.4 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

A tabela 07 mostra os valores cumulativos de tamanhos de partícula em função do tamanho máximo retido nestes percentuais.

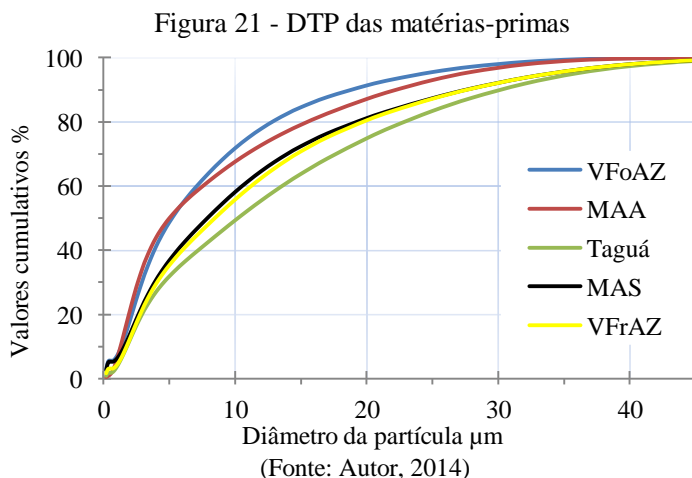
Tabela 07 - Percentuais retidos de tamanho de partícula.

	VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Ø a 10% (D10)	1,34	1,29	1,77	1,57	1,75
Ø a 50% (D50)	5,2	5,01	10,2	7,89	8,46
Ø a 90% (D90)	18,8	22,2	30,2	27,6	27,7
Ø médio (µm)	7,96	8,75	13,3	11,4	11,9

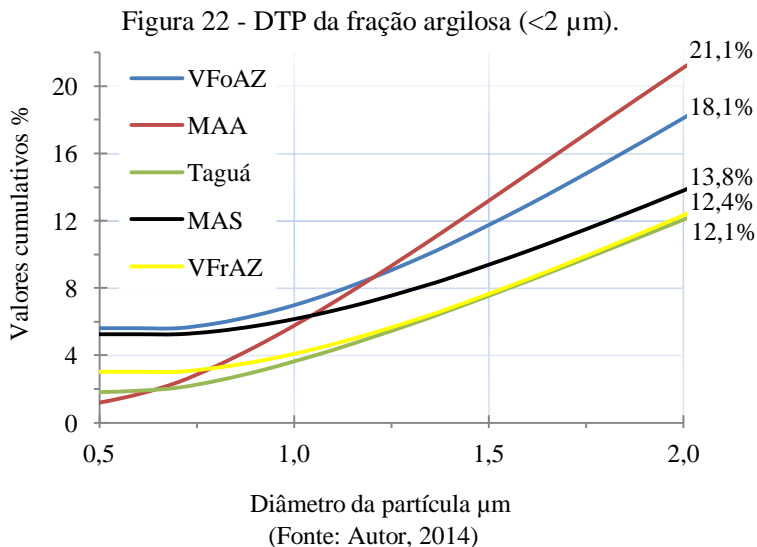
Fonte: Autor, 2014

Avaliando os valores apresentados na tabela 07 é possível verificar que as argilas VFoAZ e MAA possuem um D50 em torno de 5 µm, podendo assim apresentar uma maior plasticidade, haja vista as fases minerais encontradas na difração de raios x. A mesma constatação feita para os valores encontrados para o D50 pode ser feita para o D10, onde os maiores diâmetros são encontrados também para as argilas VFoAZ e MAA.

A figura 21 mostra a DTP do volume passante (%) em função do diâmetro (µm).



A figura 22 apresenta a distribuição para a fração argilosa ($<2\ \mu\text{m}$), assim apontada também por Monteiro (2004), associada a argilominerais muito finos, os maiores responsáveis pela plasticidade das matérias-primas argilosas (VIEIRA, 2008).



De acordo com o gráfico da figura 22, as matérias-primas MAA e VFoAZ apresentam o maior percentual de fração argilosa, com 21,1% e 18,1% respectivamente. A diferença na quantidade de fração argilosa sugere que estas matérias-primas tendem a apresentar os maiores índices de plasticidade, facilitando o processo de extrusão. Esta propriedade é discutida no capítulo 5.1.5.

5.1.5 Limites de Atterberg

Os gráficos correlacionam a força de indentação obtida no plasticímetro desenvolvido por Constantino (2007) em função do percentual de umidade.

Os valores de limite de liquidez (L_L) e limite de plasticidade (L_P) estão indicados nos gráficos para facilitar sua visualização e possibilitar o cálculo do índice de plasticidade.

As linhas tracejadas em azul representam a tangente em relação à curva de tendência logarítmica da força aplicada pelo plasticímetro em função do percentual de umidade, fornecendo o ponto de menor força e

menor umidade, que foi relacionado e definido como sendo o limite de liquidez de cada amostra.

Os limites de Atterberg das matérias-primas são apresentados nas figuras 23 a 27.

Figura 23 - Força de indentação em função do percentual de umidade para a matéria-prima VFoAZ.

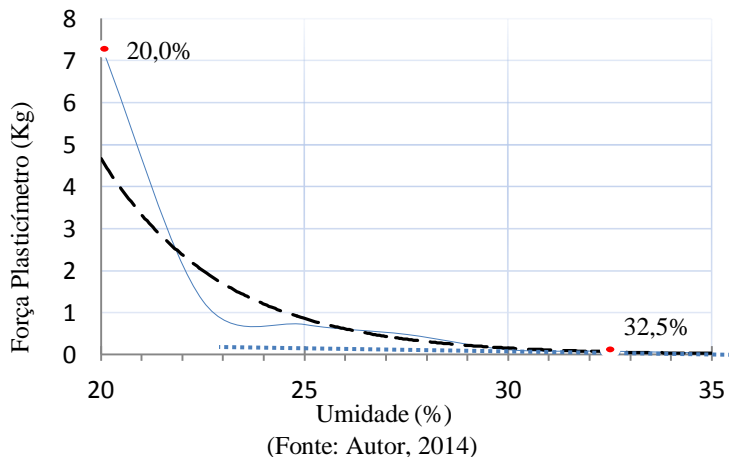


Figura 24 - Força de indentação em função do percentual de umidade para a matéria-prima MAA.

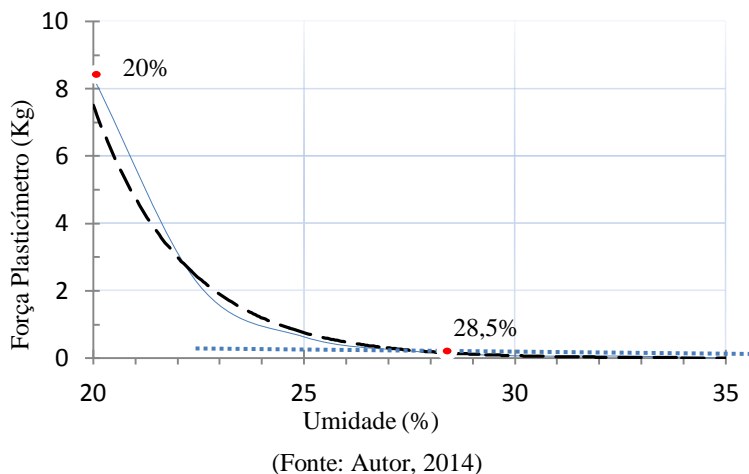
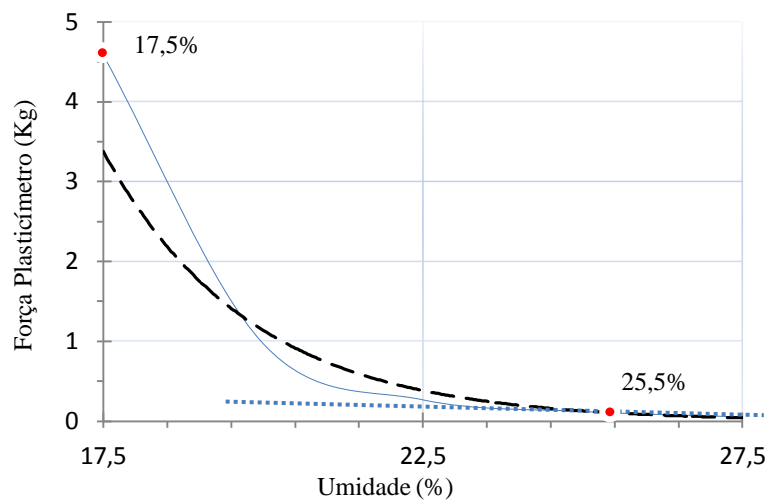
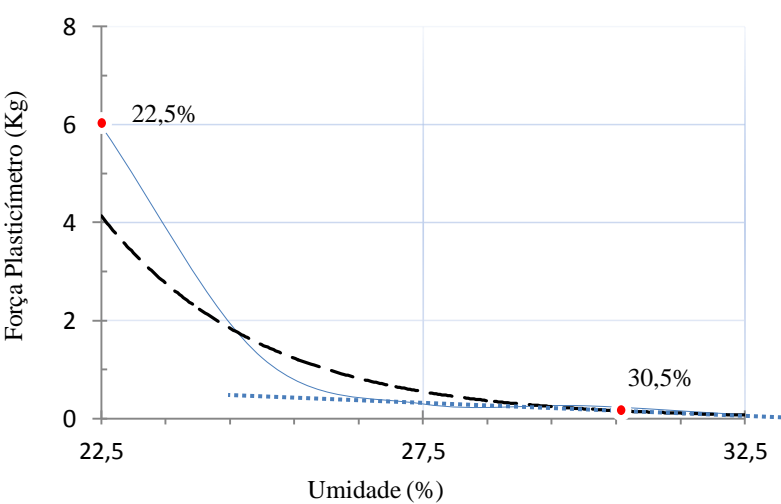


Figura 25 - Força de indentação em função do percentual de umidade para a matéria-prima Taguá.



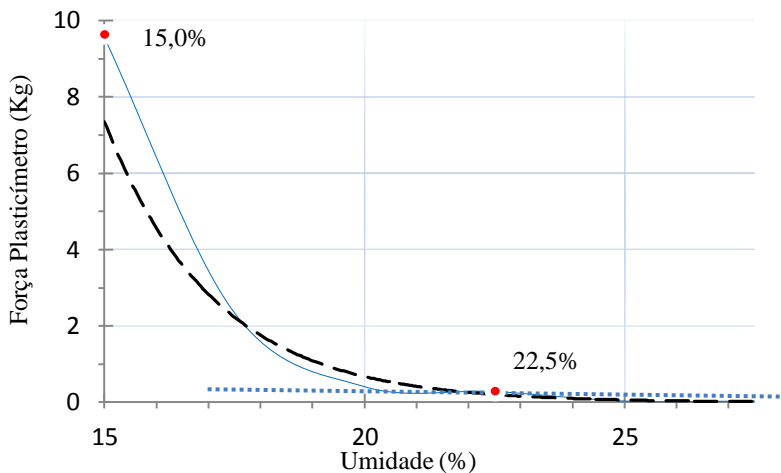
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 26 - Força de indentação em função do percentual de umidade para a matéria-prima MAS.



(Fonte: Autor, 2014)

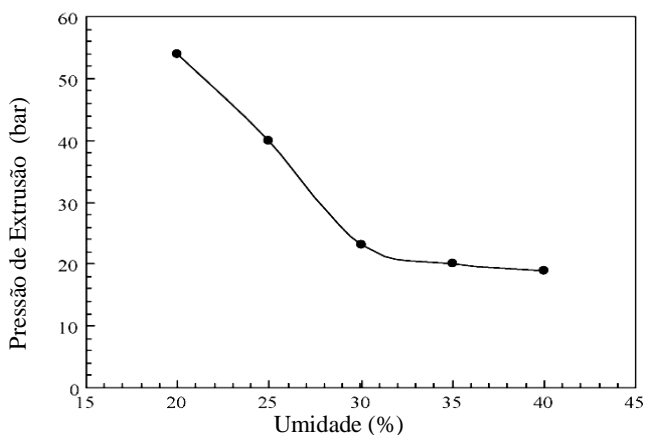
Figura 27 - Força de indentação em função do percentual de umidade para a matéria-prima VFrAZ.



(Fonte: Autor, 2014)

Em seu estudo, Salehi (2008) apresentou um gráfico correlacionando a pressão de extrusão em função do percentual de umidade, figura 28, sendo que a curva obtida por Salehi é similar às curvas obtidas por indentação apresentadas neste trabalho, validando a técnica utilizada.

Figura 28 - Pressão de extrusão em função do percentual de umidade



(Fonte: SALEHI, 2008)

A tabela 08 apresenta os resultados obtidos para os limites de Atterberg.

Tabela 08 - Limites de Atterberg

	VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
L_L	32,5	28,5	25,5	30,5	22,5
L_P	20	20	17,5	22,5	15,0
IP	12,5	8,5	8	8	7,5

Fonte: Autor, 2014

De acordo com os índices obtidos, todas as matérias-primas podem ser classificadas como sendo de média plasticidade ($7\% < IP < 15\%$), segundo Silva (2007).

Apesar dos IP de todas as matérias-primas apresentarem valores próximos, os L_L e L_P diferem de forma mais significativa, principalmente entre as matérias-primas VFoAZ e VFrAZ, onde o L_P da VFoAZ se aproxima do L_L da VFrAZ, com valores de 20 e 22,5% respectivamente.

Nos capítulos seguintes são apresentados os resultados e discussões referentes aos ensaios efetuados no produto semiacabado. Foram realizados ensaios para verificação da retração linear de secagem (RL_S) de acordo com a Curva de Bigot, utilizada para verificação do comportamento dimensional das matérias-primas durante o processo de secagem.

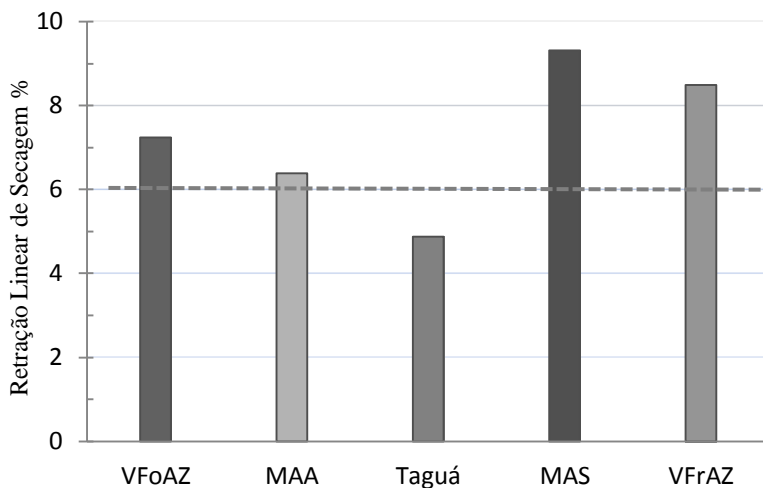
No gráfico das curvas de Bigot são mostradas as curvas de plasticidade obtida por indentação. Deste modo foi possível identificar com maior segurança o teor de umidade mais apropriado para a conformação dos corpos de prova.

5.1.6 Retração Linear de Secagem (RL_S)

A figura 29 mostra os resultados de RL_S das matérias-primas obtidos a partir da umidade relativa ao L_L . As matérias-primas MAS e VFrAZ são as que apresentam os maiores percentuais de retração.

A linha pontilhada indica o valor limite para RL_S , utilizado como parâmetro de avaliação para uso em produtos de cerâmica vermelha, conforme indicado na tabela 09, qual apresenta algumas propriedades físico-mecânicas dos principais materiais de cerâmica vermelha.

Figura 29 - Gráfico de retração linear de secagem



(Fonte: Autor, 2014)

O limite indicado na tabela 09 mostra que somente a matéria-prima Taguá está apta ao uso direto na produção de tijolos furados, caso fosse necessária a adição de umidade até o L_L . No entanto, enquanto os gráficos de plasticidade são utilizados para determinar o percentual mais adequado de umidade ao processamento por extrusão, a curva de Bigot relaciona a RL_s com o percentual de umidade da massa cerâmica.

Tabela 09 - Propriedades físico-mecânicas requeridas para a aplicação em produtos de cerâmica vermelha.

Produto	RL_s (%)	AA (%)	PA (%)	TRF (MPa)
Tijolo de Alvenaria	ND	ND	$\leq 35,0$	$\geq 2,0$
Tijolo Furado	$\leq 6,0$	$\leq 25,0$	$\leq 25,0$	$\geq 5,5$
Telhas	$\leq 5,0$	$\leq 20,0$	$\leq 20,0$	$\geq 6,5$

Fonte: Adaptado de Santos, 1992v3 e Silva, 2007

A RL_s é uma propriedade importante e pode se tornar um fator limitante ao processamento de materiais por monoqueima rápida em função dos longos tempos de secagem natural, comumente utilizados nesta indústria.

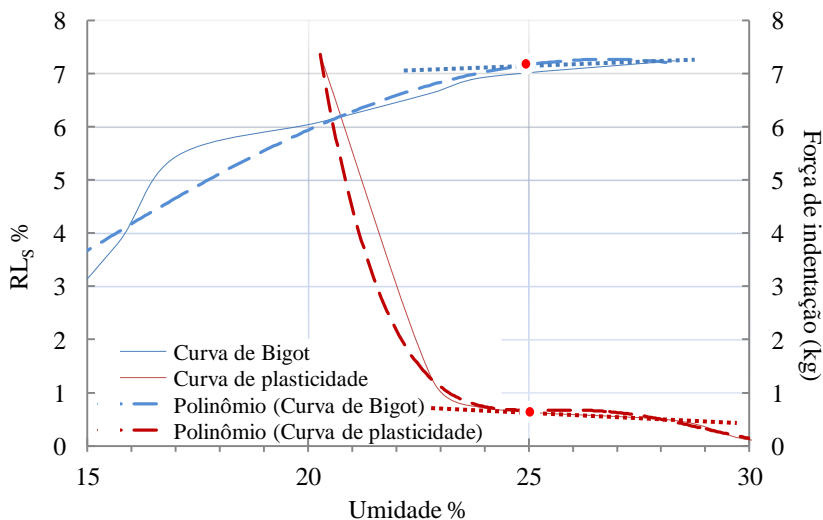
A análise simultânea destas duas curvas possibilita a determinação do menor percentual de umidade necessário, levando-se em consideração a RL_s e a força de indentação.

As figuras 30 a 34 apresentam os gráficos com a curva de Bigot e a curva de plasticidade para cada matéria-prima estudada neste trabalho.

Para cada argila a curva tracejada representa uma linha de tendência polinomial, referente às curvas de retração e à força de indentação em função do percentual de umidade. Sobre cada curva de tendência foi marcado o ponto de inflexão, em vermelho, mostrando o afastamento da linearidade (dada pela linha pontilhada em cada gráfico). Este ponto mostra o percentual de umidade mais adequado para que as matérias-primas sejam conformadas por extrusão. Para cada argila foi adotado a menor retração percentual e a menor força de indentação.

Os gráficos apresentados nas figuras 30 a 34 possuem uma característica em comum, o ponto de inflexão da curva, além do qual a adição de umidade à massa não reduz de forma significativa a força aplicada. Em paralelo, a pressão de extrusão está diretamente relacionada à resistência que a massa impõe à deformação, como no exemplo da figura 28.

Figura 30 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima VFoAZ.



(Fonte: Autor, 2014)

Figura 31 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima MAA.

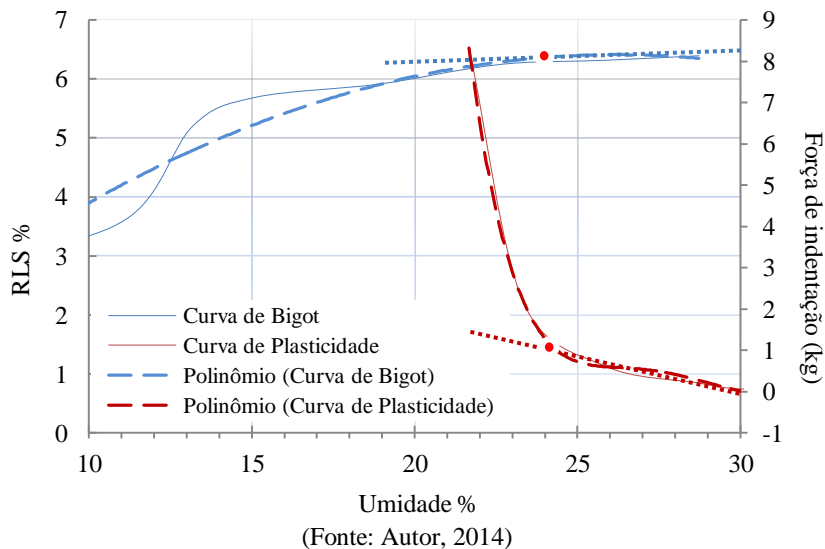


Figura 32 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima Taguá.

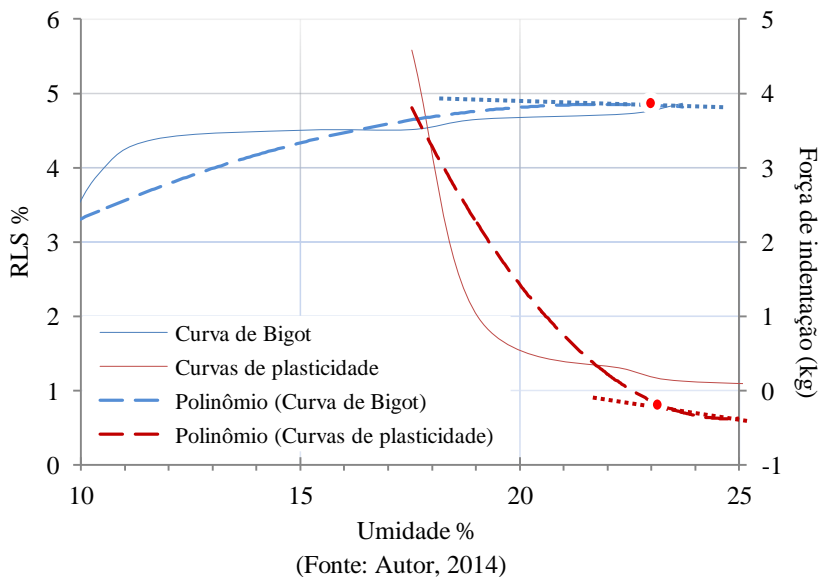
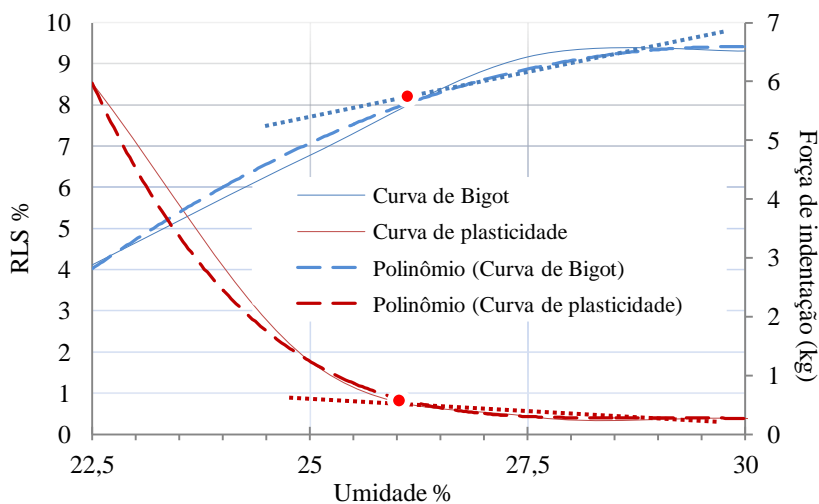
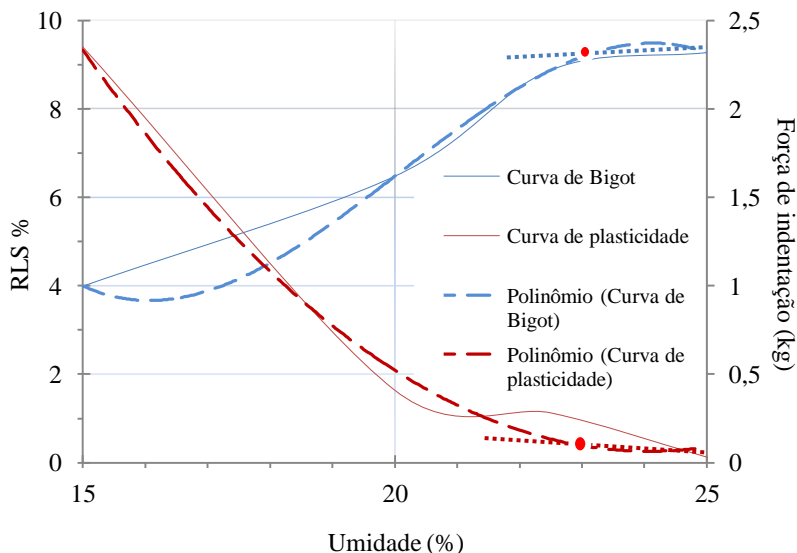


Figura 33 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima MAS.



(Fonte: Autor, 2014)

Figura 34 - Curva de Bigot e plasticidade determinada por indentação para a matéria-prima VFrAZ.



(Fonte: Autor, 2014)

A tabela 10 apresenta os percentuais de umidade utilizados na confecção dos corpos de prova.

Tabela 10 - Percentual de umidade utilizado na preparação das massas para conformação por extrusão.

MP	VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Umidade (%)	25	24	23	26	23

Fonte: Autor, 2014

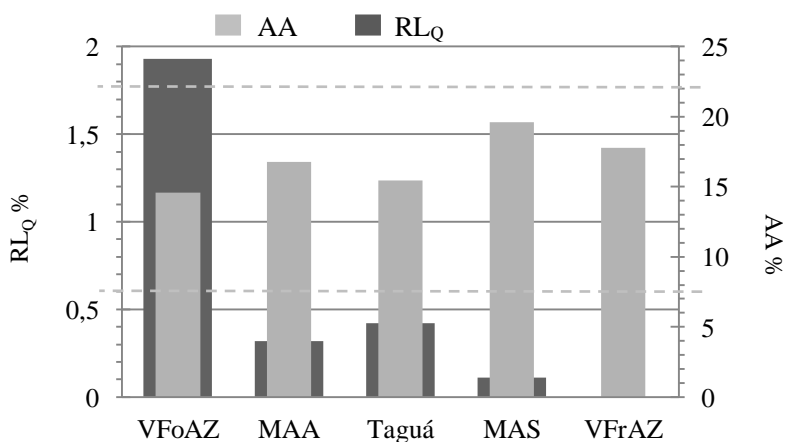
Nos capítulos seguintes são apresentados os resultados e discussões referentes aos ensaios efetuados no produto acabado.

Foram feitos ensaios para verificação da retração linear de queima, absorção de água, resistência mecânica, densidade aparente, cor de queima e microestrutura.

5.1.7 Retração Linear de Queima (RL_Q) e Absorção de Água (AA)

A figura 35 mostra os valores obtidos para os ensaios de RL_Q e AA para as matérias-primas queimadas a 950 °C em um ciclo de queima com duração de 90 minutos.

Figura 35 - Valores de RL_Q e AA para as matérias-primas estudadas



(Fonte: Autor, 2014)

Os valores de RL_Q e AA plotados em um mesmo gráfico mostram sua relação quanto aos valores de máximo e mínimo sugeridos em norma para a AA. A NBR 15270-1/2005 estabelece os limites de 8% a 22% de AA para os blocos cerâmicos.

Os valores de AA obtidos para os corpos de prova confeccionados em laboratório com todas as matérias-primas ficaram dentro do intervalo estabelecido em norma, oscilando entre percentuais de 14% a 19%.

Com relação à RL_Q , pode-se observar que a maior variação dimensional ocorreu para a matéria-prima VFoAZ, e a menor para a VFrAZ. Este resultado pode ser atribuído à perda ao fogo de 10% da argila VFoAZ, resultando na maior variação da RL_Q , e aos percentuais elevados de SiO_2 e Al_2O_3 encontrados na argila VFrAZ.

Observando-se os resultados de temperatura de máxima taxa de sinterização (T_{MD}) e coeficiente de expansão térmica (CET) para as argilas VFoAZ e VFrAZ percebe-se que a argila VFoAZ apresenta menor T_{MD} e o menor CET que a argila VFrAZ, $1041,3\text{ }^\circ\text{C}$ e $5,87 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ em comparação a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $10,39 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente (Tabela 06).

Os resultados encontrados são compatíveis com os percentuais de AA obtidos para estas matérias-primas, devido à relação entre a AA e o processo de sinterização de um corpo cerâmico, pois a argila VFrAZ apresenta uma T_{MD} a uma temperatura aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ maior que a argila VFoAZ.

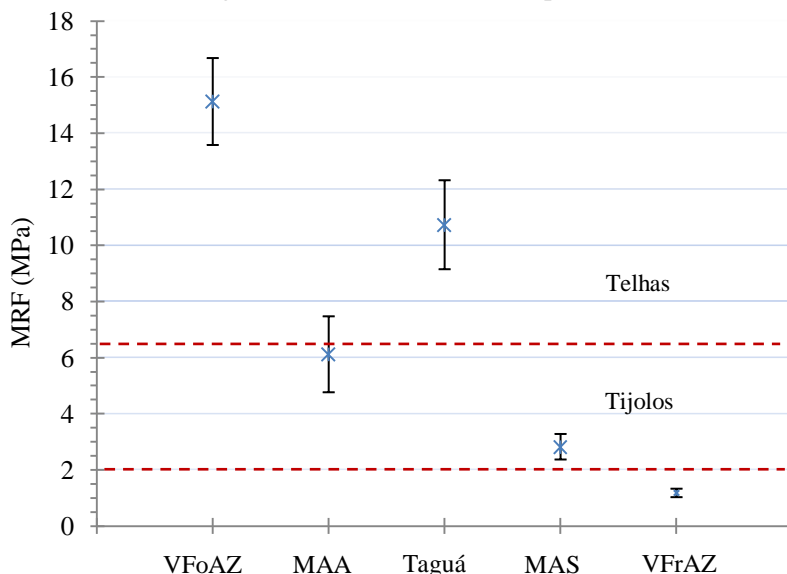
A relação entre a AA e o processo de sinterização também se aplica aos resultados de retração de queima, levando à conclusão de que a argila VFoAZ, por apresentar uma T_{MD} mais baixa, retrai com mais facilidade após queima a $950\text{ }^\circ\text{C}$, quando comparada às outras matérias-primas mais refratárias (com maiores T_{MD} s, Tabela 05).

5.1.8 Resistência Mecânica à flexão de três pontos (MRF)

A presença de fases cristalinas na matriz cerâmica promove ao corpo cerâmico uma alta resistência mecânica depois da queima (JORDAN, 2008), condição que pode favorecer a obtenção de produtos de qualidade.

A figura 36 apresenta os resultados do MRF (média e desvio padrão) das matérias-primas queimadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 36 - MRF das matérias-primas



(Fonte: Autor, 2014)

Avaliando-se a figura 36 percebe-se que as matérias-primas MAS e VFrAZ são as que apresentam o menor MRF.

A diferença entre os valores encontrados pode estar relacionada às diferenças encontradas nos percentuais de fração argilosa, sendo que as matérias-primas MAS, VFrAZ e Taguá apresentam os menores percentuais de fração argilosa.

A matéria-prima Taguá, por sua vez, apresenta uma resistência mecânica superior à matéria-prima MAA, mesmo com seu menor percentual de fração argilosa, fato que pode estar relacionado ao teor de álcalis presente no Taguá, que propicia um efeito fundente, com formação de fases líquidas a temperaturas mais baixas, favorecendo reações químicas e recristalizações.

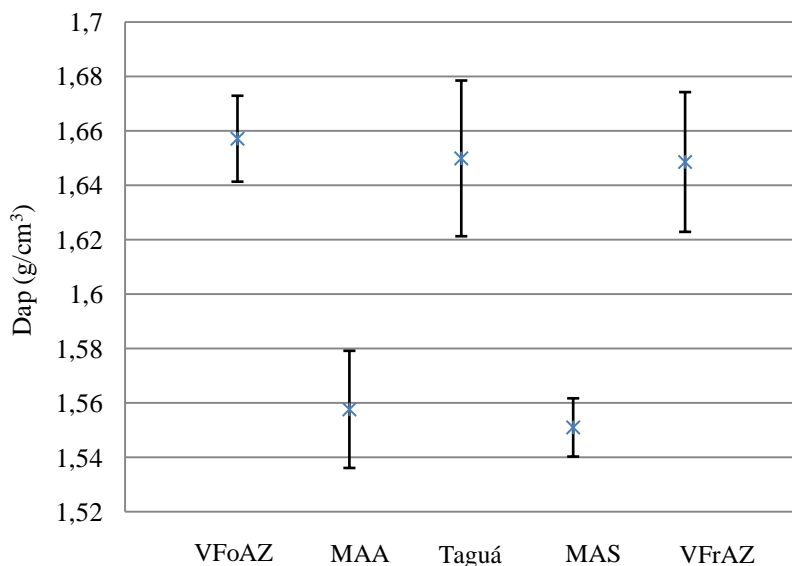
5.1.9 Densidade Aparente Após a Queima (Dap_Q)

O valor da retração linear total de 5,2% obtido para a matéria-prima MAA levaria a uma contradição quanto a estes resultados, pois uma maior retração estaria relacionada a uma maior densificação do corpo cerâmico, levando a uma maior resistência mecânica do material.

Porém, a Dap também está relacionada a outros fatores relevantes, como a composição química e mineralógica da matéria-prima, assim como outros fatores de processamento que precedem a queima, principalmente durante a preparação da matéria-prima e conformação da peça, os quais podem exercer influência sobre todas as propriedades finais do produto, inclusive a Dap (DUTRA, 2007).

A figura 37 apresenta os resultados para Dap_Q (média e desvio padrão) das matérias-primas queimadas a 950 °C.

Figura 37 - Dap_Q das matérias-primas estudadas



(Fonte: Autor, 2014)

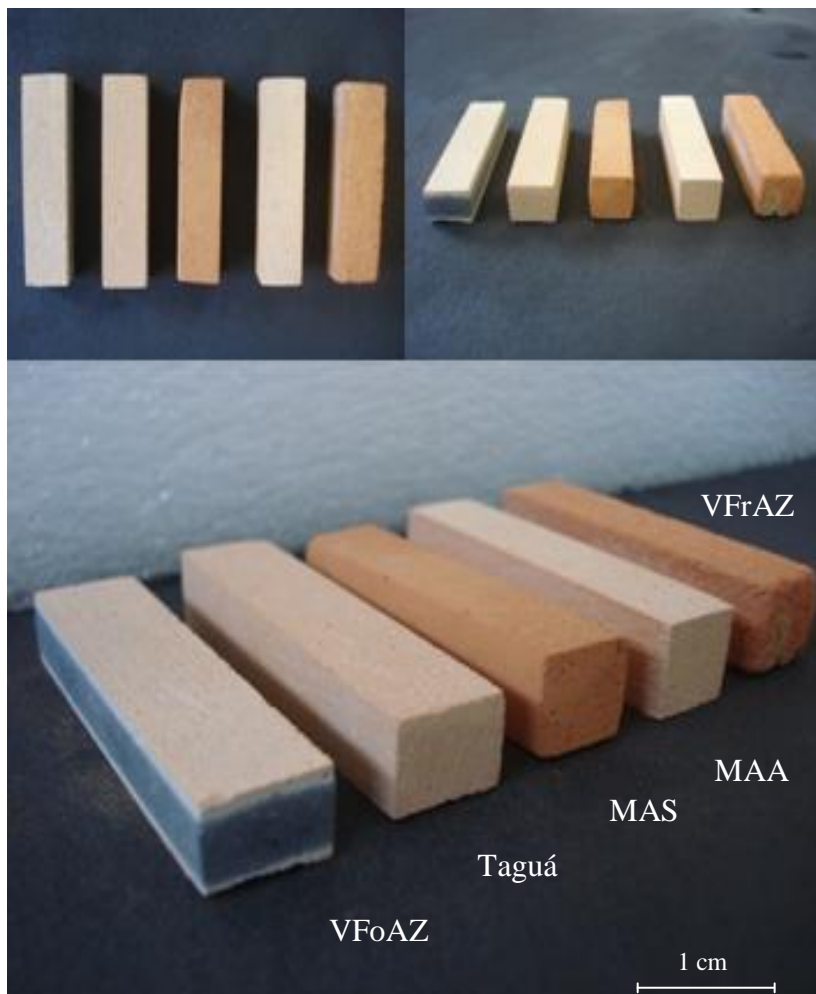
De acordo com a figura 37 nota-se que as matérias-primas MAA e MAS apresentaram as menores Dap, enquanto que as demais matérias-primas apresentaram valores de Dap muito próximos

Assim, a Dap é uma propriedade importante a ser conhecida, mas que se apresenta como uma forma mais eficaz de avaliação de matérias-primas quando é desenvolvida uma curva de gresificação, que tem maior relevância quando do desenvolvimento de massas para revestimentos, onde se deseja obter percentuais de AA mais baixos e com intervalos de variação mais estreitos.

5.1.10 Cor de Queima

A variação da tonalidade apresentada pelas matérias-primas após a queima a 950 °C pode ser vista na figura 38, na qual é possível observar tonalidades que vão do bege claro ao alaranjado, tendendo ao vermelho.

Figura 38 - Corpos de prova queimados das matérias-primas estudadas



(Fonte: Autor, 2014)

As amostras das matérias-primas MAS e VFrAZ apresentaram maior tendência para tons vermelhos, apesar da argila VFrAZ apresentar o menor percentual de Fe_2O_3 entre as argilas.

A cor mais avermelhada apresentada pela argila VFrAZ em relação às outras argilas com maior percentual de Fe_2O_3 pode ser atribuída a sua baixa perda ao fogo e consequente menor percentual de matéria orgânica, que poderia reduzir o ferro presente na forma de hematita Fe^{+3} , que favorece a cor vermelha, para outras valências, ou estados de oxidação, que favorecem cores mais escuras.

As amostras analisadas mostraram-se típicas de uma cerâmica vermelha, com perdas ao fogo de 5,0% a 10,0%, e percentuais de Fe_2O_3 entre 2,9% a 9,3%. Estes percentuais tendem a proporcionar diferentes tonalidades.

Roveri (2007) observou variações de tonalidades de laranja a avermelhado pela influência do ferro a temperaturas acima de 1000 °C, atribuída pelo autor à liberação de Fe^{2+} presente na composição mineralógica da argila na forma de ilita.

A amostra da matéria-prima VFoAZ apresentou coração negro e grande intensidade. O coração negro formado nesta matéria-prima pode estar relacionado à redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} causada pelo ambiente redutor gerado pela formação de CO, consequência de uma combustão incompleta da matéria orgânica presente na argila.

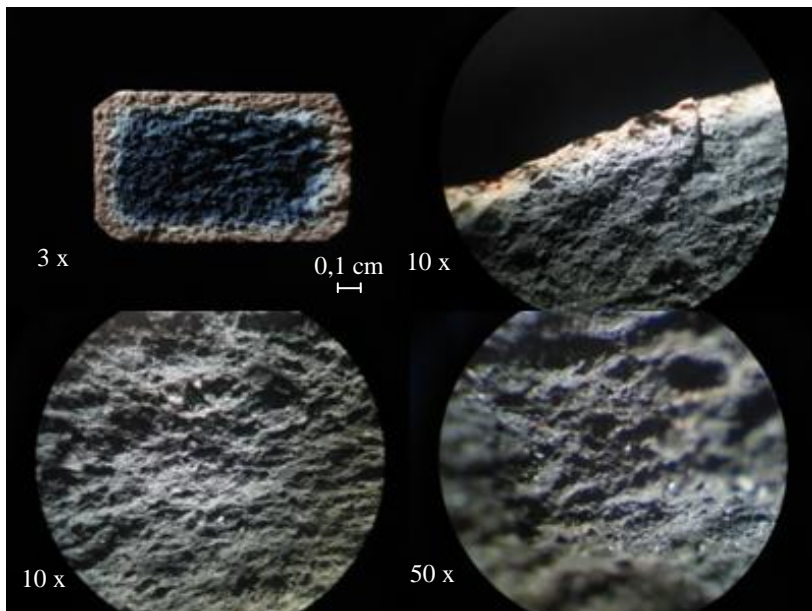
O ferro reduzido nas formas de Fe_3O_4 e FeO apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que em seu estado mais oxidado (BELTRAN, 1988, SANTOS, 2005).

5.1.11 Microscopia Óptica

As figuras 39 a 43 mostram as imagens feitas por microscopia ótica em um estereoscópio, sob uma escala de aumento de até 50 vezes. A superfície analisada é a superfície de fratura.

As imagens identificadas como a, b, c e d em cada figura representam a superfície de fratura com uma ampliação de 3x na sessão transversal completa, 10x na extremidade da sessão transversal, 10x e 50x no centro da sessão transversal, respectivamente para todas as matérias-primas.

Figura 39 - Microscopia ótica da matéria-prima VFoAZ



(Fonte: Autor, 2014)

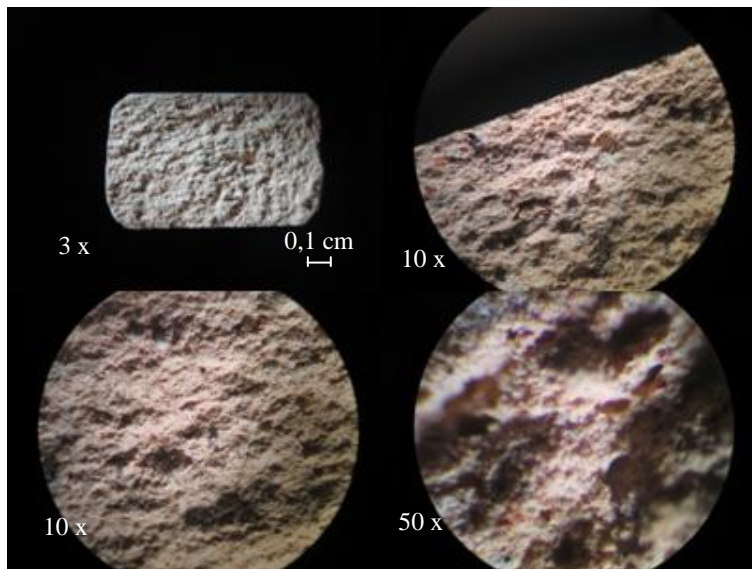
Nas figuras 39, 41 e 43 é possível visualizar a formação de um efeito chamado coração negro, qual é bem mais intenso na matéria-prima VFoAZ em relação as demais matérias-primas.

Algumas das principais consequências danosas relacionadas à presença do coração negro, que justificam esforços para evitá-lo são (DAMIANI, 2001) o inchamento das peças, deformações pirolásticas, deterioração das características técnicas e deterioração das características estéticas.

É possível observar uma boa homogeneidade ao longo da superfície de fratura, quanto a distribuição das partículas em quatro das cinco matérias-primas.

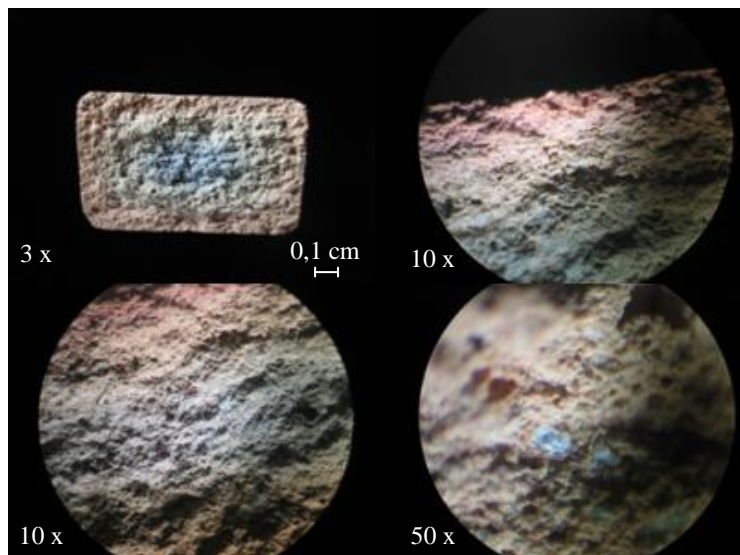
A figura 43 referente a matéria-prima VFrAZ mostra uma significativa quantidade de partículas cristalinas, qual podem ser atribuídas à presença de grãos de quartzo e pode justificar sua baixa resistência mecânica.

Figura 40 - Microscopia ótica da matéria-prima MAA



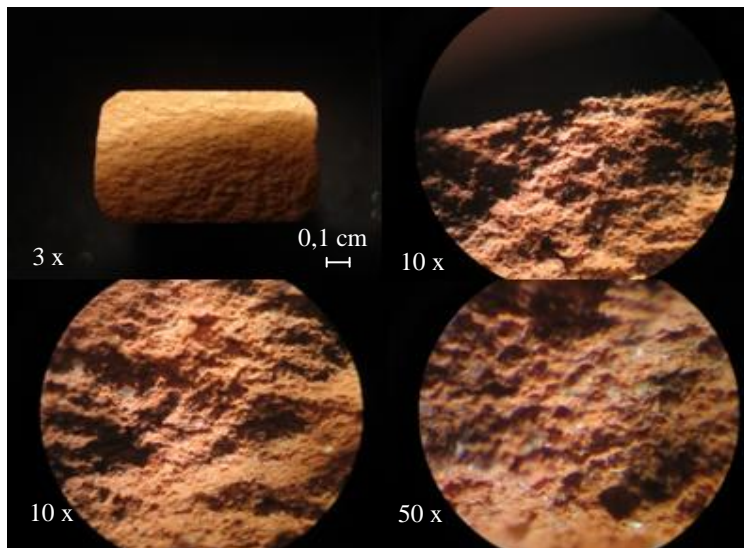
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 41 - Microscopia ótica da matéria-prima Taguá



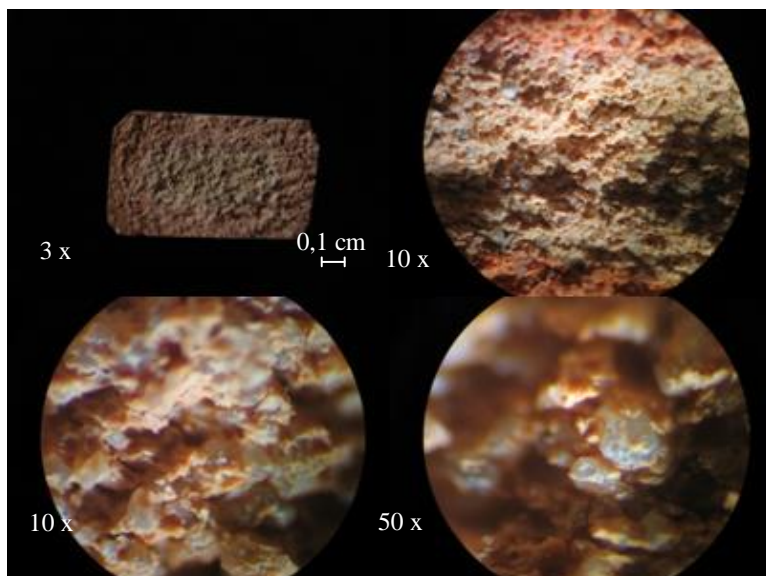
(Fonte: Autor, 2014)

Figura 42 - Microscopia ótica da matéria-prima MAS



(Fonte: Autor, 2014)

Figura 43 - Microscopia ótica da matéria-prima VFrAZ



(Fonte: Autor, 2014)

5.1.12 Análise Geral das Propriedades das Matérias-primas

Após a completa caracterização das matérias-primas em relação às propriedades de interesse para este estudo, foi necessário agrupar os resultados para uma análise geral resumida das propriedades obtidas, tabela 11, onde MO são os óxidos alcalinos.

Os resultados obtidos foram usados como parâmetros para escolha de três das cinco matérias-primas para posterior formulação das composições definidas pelo planejamento experimental.

Tabela 11 - Propriedades das matérias-primas

Caracterizações		VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Análise Química	SiO ₂ (%)	62,4	70,2	68,2	62,0	78,8
	Al ₂ O ₃ (%)	21,3	16,0	16,3	18,2	11,4
	Fe ₂ O ₃ (%)	3,1	4,4	4,5	9,3	2,9
	MO (%)	2,3	3,8	4,6	2,6	0,5
	P.F. (%)	10,0	5,0	5,7	7,0	5,8
Dilatometria	dL/Lo (%)	-4,8	-5,2	-5,6	-3,7	-0,65
	CET (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	5,87	7,45	7,53	5,75	10,39
Ensaio Tecnológicos	RL _S (%)	7,24	6,39	4,87	9,31	8,48
	RL _Q (%)	1,93	0,23	0,42	0,11	0
	AA (%)	14,6	16,7	15,4	19,5	17,8
	MRF (MPa)	15,12	6,11	10,72	2,82	1,17
	IP (%)	12,5	8,5	8	8	7,5
DTP	D10 (μm)	1,34	1,29	1,77	1,57	1,75

Fonte: Autor, 2014

A tabela 12 apresenta uma pontuação de peso 1 para cada propriedade, considerados peso -1 os dois valores menos interessantes ao cumprimento do objetivo do trabalho, sendo que para a avaliação do Índice de Plasticidade (IP) foram pontuadas negativamente três argilas,

com índices iguais para as argilas Taguá e MAS. Assim, as duas matérias-primas com a menor pontuação geral foram excluídas.

Tabela 12 - Pontuação das Propriedades

Caracterizações		VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Análise Química	SiO ₂ (%)	1	-1	1	1	-1
	Al ₂ O ₃ (%)	-1	1	1	-1	1
	Fe ₂ O ₃ (%)	1	1	-1	-1	1
	MO (%)	-1	1	1	1	-1
	P.F. (%)	-1	1	1	-1	1
Dilatometria	dL/Lo (%)	1	-1	-1	1	1
	CET (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	1	1	-1	1	-1
Ensaio Tecnológicos	RL _S (%)	1	1	1	-1	-1
	RL _Q (%)	-1	1	-1	1	1
	AA (%)	1	1	1	-1	-1
	MRF (MPa)	1	1	1	-1	-1
	IP (%)	1	1	-1	-1	-1
DTP	D10 (µm)	1	1	-1	1	-1
Pontuação		5	9	1	-1	-3

Fonte: Autor, 2014

Para a pontuação das propriedades, para a análise química os maiores percentuais de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, e PF foram considerados menos interessantes ao desenvolvimento do trabalho, sendo atribuído -1 às argilas que apresentassem os maiores percentuais destes óxidos (e PF).

Para os óxidos alcalinos, às argilas com os maiores percentuais destes foi atribuído peso +1, tendo em vista sua influência na redução da temperatura de queima.

No caso do SiO₂ e Al₂O₃ a pontuação -1 para os maiores percentuais foi atribuída a maior refratariedade das argilas que contêm estes óxidos, com consequentes temperaturas de queima maiores.

Para Fe₂O₃ e PF a pontuação -1 dos maiores percentuais foi considerada devido à influência destes na formação de coração negro.

Na avaliação da análise dilatométrica foram considerados menos interessantes (-1) as maiores variações dilatométricas (dL/Lo) e

coeficientes de expansão térmica (CET), pois valores altos tendem a proporcionar instabilidades dimensionais e até a ruptura das peças durante o resfriamento, após a queima.

Nos ensaios tecnológicos foi dada pontuação -1 ao maior percentual de retração linear (RL_s e RL_Q), em função da menor estabilidade dimensional decorrente, e ao maior percentual de absorção de água (AA), devido ao melhor desempenho dos materiais com absorção reduzida, porém dentro das especificações de norma.

Para o módulo de resistência à flexão (MRF) e índice de plasticidade (IP) a pontuação -1 foi dada para os menores valores apresentados.

Maiores valores de MRF e IP resultam em produtos com maior resistência mecânica e massas com maiores índices de plasticidade, permitindo assim um maior intervalo de trabalho em função da umidade percentual adicionada à massa, sem que ocorram grandes variações durante o processamento.

Para a avaliação da distribuição do tamanho de partículas (DTP) foi considerado o menor tamanho na fração retida, D_{10} , considerando-se que as argilas com menores tamanhos de partículas proporcionam maior plasticidade na extrusão e maior reatividade durante a queima. Assim, a pontuação +1 foi dada aos menores tamanhos de partículas.

Com base na pontuação obtida foram excluídas as argilas MAS e VFrAZ devido a menor pontuação dada a estas enquanto que as matérias-primas VFoAZ, MAA e Taguá seguiram para as próximas etapas do trabalho, onde as formulações foram preparadas conforme o planejamento experimental para posterior avaliação das propriedades tecnológicas.

5.2 FORMULAÇÕES

As formulações seguiram o planejamento experimental de misturas conforme a matriz apresentada na metodologia, na qual a tabela 13 apresenta a matriz já com os valores em percentual para cada experimento usando as três matérias-primas selecionadas.

As 10 composições delineadas pelo planejamento foram processadas de acordo com as mesmas etapas de processamento utilizadas para as matérias-primas individuais até a obtenção dos corpos de prova queimados, os quais foram submetidos aos ensaios tecnológicos e os resultados avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e superfícies de resposta para cada propriedade estudada.

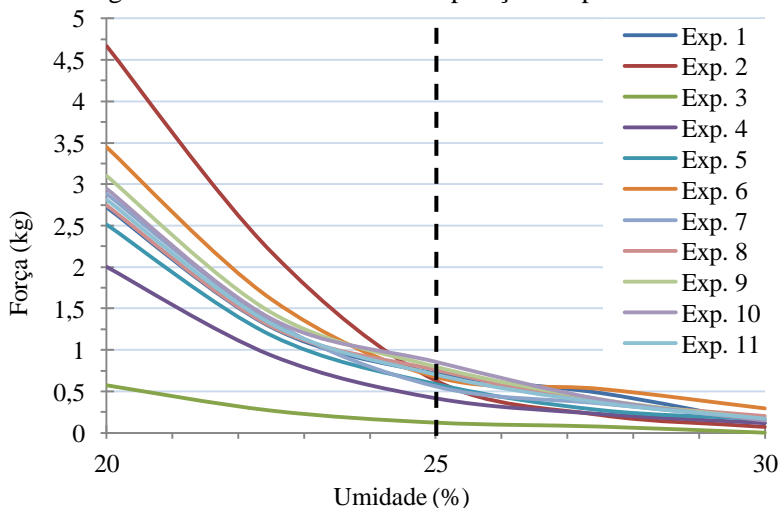
Tabela 13 - Planejamento experimental de misturas, % em massa

Nº de Experimentos	VFoAZ (%)	MAA (%)	Taguá (%)
1	100,00	0,00	0,00
2	0,00	100,00	0,00
3	0,00	0,00	100,00
4	50,00	50,00	0,00
5	50,00	0,00	50,00
6	0,00	50,00	50,00
7	33,33	33,33	33,33
8	66,67	16,67	16,67
9	16,67	66,67	16,67
10	16,67	16,67	66,67

Fonte: Autor, 2014

Os percentuais utilizados são referentes à massa seca, sendo acrescido o percentual de umidade necessário à conformação dos corpos de prova por extrusão, conforme avaliação da plasticidade apresentada no gráfico da figura 44.

Figura 44 - Plasticidade das composições experimentais



(Fonte: Autor, 2014)

O percentual de umidade utilizado para todos os experimentos foi de 25%, conforme indicado pela linha tracejada no gráfico da figura 44, que corresponde ao ponto de inflexão aproximado para a maioria das curvas.

A partir de 25% um acréscimo nos teores de umidade não implicaria em redução significativa na força de indentação aplicada pelo plasticímetro.

Para os experimentos que representam 100% de uma determinada matéria-prima foram considerados os resultados utilizando-se os corpos de prova produzidos desta matéria-prima, obtidos na etapa de caracterização das matérias-primas.

Após a definição do percentual de umidade mais adequado para obtenção de uma plasticidade mínima para cada composição, optando-se assim pela redução do consumo energético na etapa de extrusão, foram produzidos para cada formulação 10 kg de massa com a umidade pré-determinada.

Os corpos de prova foram conformados e secos usando-se a mesma metodologia aplicada à conformação e secagem das matérias-primas.

Foram queimados 15 corpos de prova de cada experimento, em duas temperaturas de queima e dois tempos de ciclo de queima, 950°C/1050°C e 90min/30min, respectivamente.

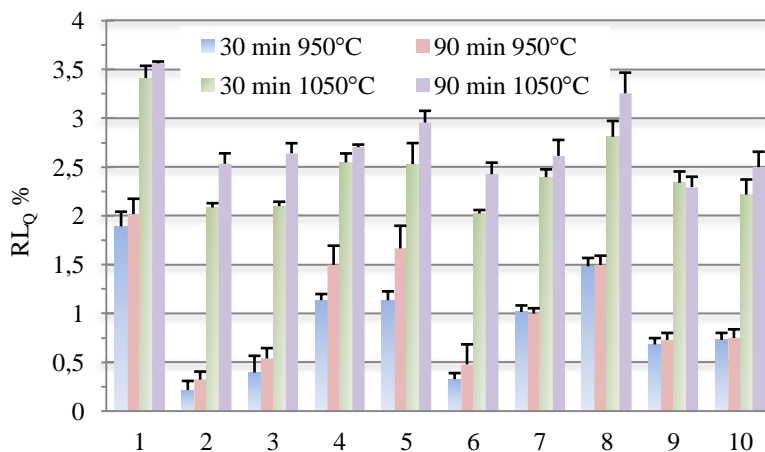
Foram preparados 10 corpos de prova para cada ensaio de caracterização, chamados de ensaios tecnológicos.

5.3 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

5.3.1 Retração Linear de Queima (RL_Q)

O ensaio de RL_Q representado pela figura 45 mostra os valores referentes a todos os experimentos nos quatro ciclos de queima, sendo que o valor máximo que uma argila pode atingir após a queima para que possa ser destinada ao processamento de materiais cerâmicos é de 8% (IPT, 1986). Valores maiores de RL_Q resultam em menor estabilidade dimensional do produto após a queima.

O desvio padrão apresentado na figura 45 está relacionado a uma população de 10 amostras para cada ensaio, desconsiderando o erro relacionado ao equipamento de medição, o paquímetro.

Figura 45 - RL_Q em distintos ciclos de queima.

(Fonte: Autor, 2014)

A tabela 14 mostra os resultados da retração linear de queima para os ciclos de queima de 30 e 60 min, com temperatura de queima de 950 e 1050 °C.

Tabela 14 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a retração linear (%) para cada condição de queima.

Form.	30/950	90/950	30/1050	90/1050
1	1,89 ($\pm 0,15$)	2,02 ($\pm 0,16$)	3,41 ($\pm 0,12$)	3,56 ($\pm 0,02$)
2	0,22 ($\pm 0,09$)	0,32 ($\pm 0,08$)	2,08 ($\pm 0,04$)	2,53 ($\pm 0,11$)
3	0,39 ($\pm 0,17$)	0,54 ($\pm 0,10$)	2,10 ($\pm 0,04$)	2,64 ($\pm 0,10$)
4	1,14 ($\pm 0,06$)	1,50 ($\pm 0,20$)	2,55 ($\pm 0,09$)	2,70 ($\pm 0,03$)
5	1,13 ($\pm 0,09$)	1,66 ($\pm 0,23$)	2,53 ($\pm 0,21$)	2,96 ($\pm 0,12$)
6	0,33 ($\pm 0,06$)	0,48 ($\pm 0,20$)	2,02 ($\pm 0,03$)	2,43 ($\pm 0,12$)
7	1,02 ($\pm 0,07$)	1,00 ($\pm 0,05$)	2,40 ($\pm 0,08$)	2,61 ($\pm 0,16$)
8	1,48 ($\pm 0,08$)	1,50 ($\pm 0,10$)	2,81 ($\pm 0,16$)	3,25 ($\pm 0,21$)
9	0,68 ($\pm 0,06$)	0,73 ($\pm 0,07$)	2,34 ($\pm 0,11$)	2,29 ($\pm 0,11$)
10	0,73 ($\pm 0,07$)	0,75 ($\pm 0,09$)	2,22 ($\pm 0,15$)	2,50 ($\pm 0,16$)

Fonte: Autor, 2014

Com resultados obtidos no planejamento experimental de misturas para cada condição de queima, ou seja, para o ciclo de 30 min a 950 °C, ciclo de 90 min a 950 °C, ciclo de 30 min a 1050 °C e ciclo de 90 min a 1050 °C, foram analisados estatisticamente no intuito de determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

A partir da tabela 14, os resultados para a retração linear para cada condição de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo os resultados grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Para todas as propriedades a confiabilidade considerada foi de 75%, devido à variação inerente apresentada pelos materiais cerâmicos processados por sinterização.

Para cada condição de processamento (ciclo e temperatura máxima de queima) e para cada propriedade, a confiabilidade (α) foi calculada em função do parâmetro p , sendo:

$$\alpha = (1 - p) \cdot 100 \quad \text{eq. 14}$$

Além disto, o planejamento de misturas selecionado, tipo simplex com três fatores, pontos internos, centroides laterais e centroide geral, foi considerado para um grau $m=2$, considerando-se assim apenas os modelos linear e quadrático na análise estatística.

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pela análise de variância para a retração linear de queima (tabela 15), percebe-se uma excelente confiabilidade dos resultados para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 100,0%. O modelo linear tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 950 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função linear é de 99,9%. O modelo linear tem maior significância estatística.

Ciclo de 30 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função linear é de 99,9%. O modelo linear tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Finalmente, a confiabilidade dos resultados obtidos para a função linear é de 98,3%. O modelo linear tem maior significância estatística.

Tabela 15 - Análise de variância para a retração linear de queima (%) para cada condição de queima.

Ciclos	Modelo	SQ	GL	MQ	SQ _e	GL _e	MQ _e	F	p	R ²
30 min 950 °C	Linear	2,52	2	1,26	0,047	7	0,007	187	0,000	0,98
	Quadrático	0,028	3	0,009	0,019	4	0,005	2	0,256	0,98
	Total	2,566	9	0,285						
90 min 950 °C	Linear	2,67	2	1,33	0,082	7	0,012	114	0,000	0,96
	Quadrático	0,047	3	0,016	0,036	4	0,009	1,7	0,296	0,97
	Total	2,751	9	0,306						
30 min 1050 °C	Linear	1,51	2	0,75	0,067	7	0,01	79,3	0,000	0,95
	Quadrático	0,045	3	0,015	0,021	4	0,005	2,8	0,171	0,97
	Total	1,575	9	0,175						
90 min 1050 °C	Linear	1,18	2	0,591	0,228	7	0,033	18,2	0,002	0,79
	Quadrático	0,138	3	0,046	0,023	4	0,023	2	0,251	0,86
	Total	1,411	9	0,157						

onde: SQ é a soma dos quadrados, GL os graus de liberdade, MQ as médias quadráticas, F o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade, R² o ajuste ao modelo. SQ_e, GL_e e MQ_e referem-se à soma dos quadrados, graus de liberdade e médias quadráticas dos erros.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a retração linear de queima para os ciclos de queima de 30 e 90 min e para as máximas temperaturas de queima de 950 e 1050 °C foram representados graficamente como curva de nível, figura 46:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a argila que causa maior retração de queima é a VFoZA, e a que causa a menor retração

Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator R², é muito bom (R²=0,98).

O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de R²=1,00.

Ciclo de 90 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se mais uma vez que a argila que causa maior retração de queima é a VFoZA, e a que causa a menor retração é a MAA.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é muito bom ($R^2=0,96$).

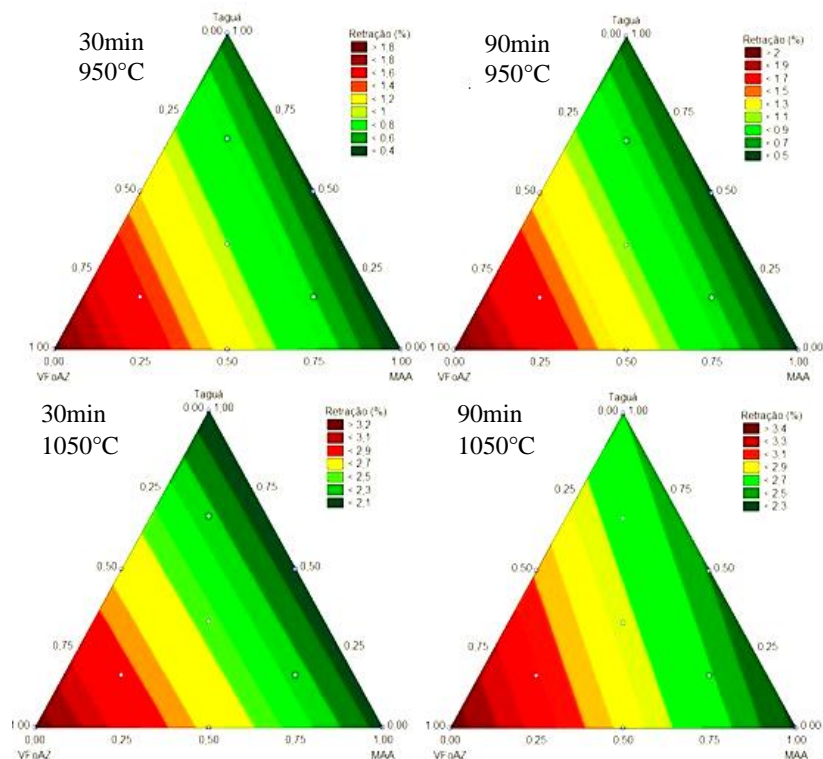
Ciclo de 30 min a 1050 °C: Mais uma vez a argila que causa maior retração de queima é a VFoZA. As argilas Taguá e MAA causam a menor retração.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é muito bom ($R^2=0,95$).

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Uma vez mais a argila que causa maior retração de queima é a VFoZA. A argila MAA causa a menor retração.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é razoável ($R^2=0,79$), mostrando maior variação dos resultados de retração linear para este ciclo de queima.

Figura 46 - Curvas de nível para a RL_Q (%)

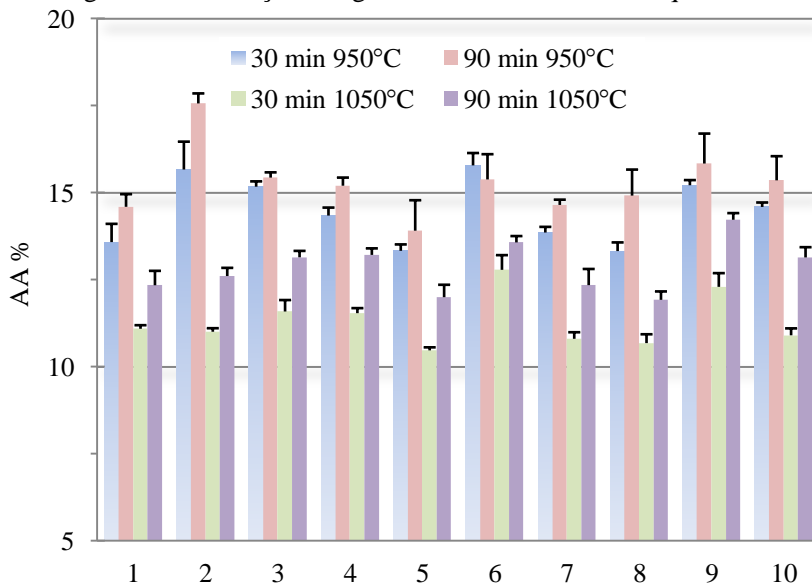


(Fonte: Autor, 2014)

5.3.2 Absorção de Água (AA)

A figura 47 mostra os resultados de absorção de água para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados.

Figura 47 - Absorção de água em diferentes ciclos de queima.



(Fonte: Autor, 2014)

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental de misturas para cada condição de queima, ou seja, ciclo de 30 min a 950 °C, ciclo de 90 min a 950 °C, ciclo de 30 min a 1050 °C e ciclo de 90 min a 1050 °C, foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

A tabela 16 mostra os resultados da absorção de água para os ciclos de queima de 30 e 60 min, com temperatura de queima de 950 e 1050 °C.

A partir da tabela 16, os resultados para a absorção de água para cada condição de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo os resultados grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos.

Tabela 16 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a absorção de água (%) para cada condição de queima.

Formulação	30/950	90/950	30/1050	90/1050
1	13,58 (+0,52)	14,60 (+0,36)	11,10 (+0,10)	12,34 (+0,41)
2	16,49 (+0,80)	16,78 (+0,29)	11,01 (+0,10)	12,61 (+0,24)
3	15,18 (+0,15)	15,44 (+0,15)	12,15 (+0,33)	13,15 (+0,18)
4	15,01 (+0,23)	15,20 (+0,23)	11,54 (+0,15)	13,22 (+0,19)
5	13,33 (+0,18)	13,91 (+0,88)	10,47 (+0,09)	12,00 (+0,36)
6	16,24 (+0,35)	15,95 (+0,73)	12,79 (+0,42)	13,58 (+0,18)
7	13,86 (+0,16)	14,65 (+0,15)	10,81 (+0,19)	12,35 (+0,46)
8	13,33 (+0,25)	16,73 (+0,75)	10,68 (+0,25)	11,93 (+0,24)
9	15,22 (+0,15)	15,84 (+0,86)	12,30 (+0,39)	14,23 (+0,19)
10	14,59 (+0,13)	16,42 (+0,69)	10,91 (+0,20)	13,14 (+0,30)

Fonte: Autor, 2014

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pela análise de variância para a absorção de água (tabela 16), percebe-se uma excelente confiabilidade dos resultados para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 100,0%. O modelo linear tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 950 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para as funções linear e quadrática é menor que 75%. Desta forma, nenhum modelo tem significância estatística.

Ciclo de 30 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função quadrática é de 82,8%. O modelo quadrático tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Finalmente, neste ciclo a confiabilidade dos resultados obtidos para a função linear é de 78,3%. Porém, apesar da maior significância estatística para o modelo linear, o ajuste ao modelo é ruim, apenas 17%.

Desta forma, os resultados obtidos não foram analisados para o ciclo de 90 minutos nas máximas temperaturas de 950 e 1050 °C.

Tabela 17 - Análise de variância para a absorção de água (%) para cada condição de queima.

Ciclos	Modelo	SQ	GL	MQ	SQ _e	GL _e	MQ _e	F	p	R ²
30 min 950 °C	Linear	9,39	2	4,69	2,48	7	0,354	13,3	0,004	0,73
	Quadrático	1,79	3	0,596	0,69	4	0,172	3,5	0,131	0,87
	Total	11,86	9	1,318						
90 min 950 °C	Linear	2,57	2	1,28	5,87	7	0,838	1,53	0,281	0,30
	Quadrático	0,26	3	0,085	5,61	4	1,403	0,06	0,978	0,00
	Total	8,43	9	0,937						
30 min 1050 °C	Linear	1,50	2	0,749	4,03	7	0,575	1,30	0,330	0,06
	Quadrático	2,73	3	0,910	1,30	4	0,324	2,81	0,172	0,77
	Total	5,52	9	0,614						
90 min 1050 °C	Linear	1,72	2	0,861	3,14	7	0,449	1,92	0,217	0,17
	Quadrático	1,49	3	0,497	1,65	4	0,413	1,20	0,416	0,24
	Total	4,87	9	0,541						

onde: SQ é a soma dos quadrados, GL os graus de liberdade, MQ as médias quadráticas, F o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade, R² o ajuste ao modelo. SQ_e, GL_e e MQ_e referem-se à soma dos quadrados, graus de liberdade e médias quadráticas dos erros.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a retração linear de queima para os ciclos de queima de 30 e 90 min e para as máximas temperaturas de queima de 950 e 1050°C foram representados graficamente como curvas de nível, figura 48:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a argila que causa menor absorção de água é a VFoZA, e a que causa a maior absorção é a MAA, resultado coerente ao obtido para a retração de queima para o mesmo ciclo.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é apenas razoável (R²=0,73).

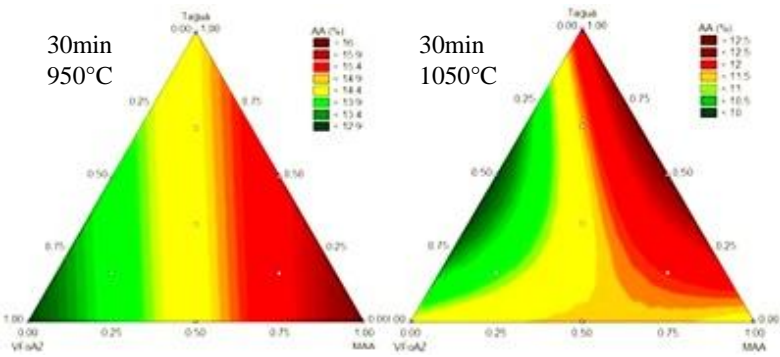
Ciclo de 90 min a 950 °C: Não foi feita análise da absorção de água para este ciclo, pois os resultados da ANOVA não apresentaram significância estatística.

Ciclo de 30 min a 1050 °C: A menor absorção de água ocorre para as mistura entre as argilas VFoZA e Taguá. Por sua vez, a mistura entre as argilas Taguá e MAA causa a maior absorção de água.

O ajuste dos resultados observados ao modelo quadrático estudado é satisfatório (R²=0,77).

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Não foi feita análise da absorção de água para este ciclo, pois apesar da significância estatística dos resultados da ANOVA, o ajuste ao modelo linear foi insatisfatório ($R^2=0,17$).

Figura 48 - Curvas de nível para a absorção de água (%)

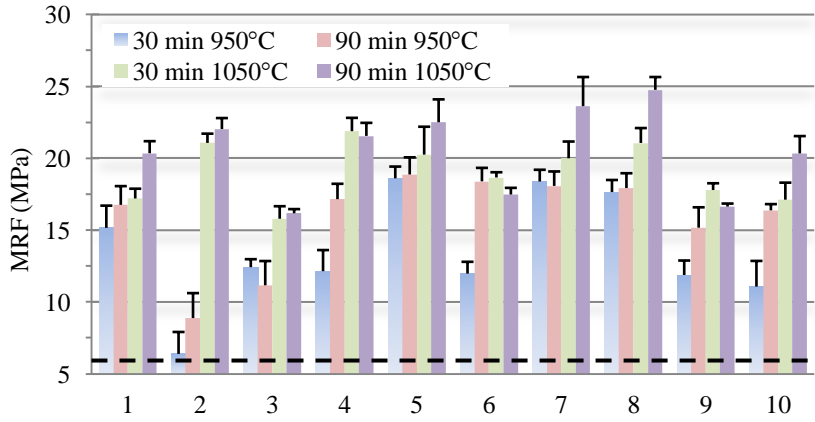


(Fonte: Autor, 2014)

5.3.3 Resistência Mecânica à Flexão

A figura 49 mostra os resultados de resistência mecânica à flexão (MRF) para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados, sendo que a linha pontilhada representa um valor mínimo de 5,5 MPa sugerido por Santos (1992) para aplicação em tijolos furados.

Figura 49 - Resistência mecânica à flexão em distintos ciclos de queima.



(Fonte: Autor, 2014)

A tabela 18 mostra os resultados para a resistência mecânica à flexão em ciclos de queima de 30 e 60 min, com temperatura de queima de 950 °C e 1050 °C.

Tabela 18 - Planejamento experimental de misturas e resultados para o módulo de resistência à flexão (MPa) para cada condição de queima.

Formulação	30/950	90/950	30/1050	90/1050
1	15,15 (+1,55)	16,75 (+1,30)	17,19 (+0,68)	20,34 (+0,68)
2	6,38 (+1,53)	8,87 (+1,74)	21,06 (+0,64)	22,02 (+0,64)
3	12,41 (+0,56)	11,15 (+1,69)	15,78 (+0,87)	16,16 (+0,87)
4	12,14 (+1,47)	17,15 (+1,07)	21,88 (+0,93)	21,55 (+0,93)
5	18,60 (+0,82)	18,86 (+1,19)	20,24 (+1,94)	22,50 (+1,94)
6	11,97 (+0,82)	18,39 (+0,94)	18,65 (+0,36)	17,47 (+0,36)
7	18,37 (+0,82)	18,07 (+1,01)	19,99 (+1,17)	23,62 (+1,17)
8	17,64 (+0,84)	17,92 (+1,03)	21,06 (+1,04)	24,75 (+1,04)
9	11,87 (+1,01)	15,16 (+1,42)	17,78 (+0,47)	16,63 (+0,47)
10	11,06 (+1,79)	16,37 (+0,43)	17,11 (+1,18)	20,33 (+1,18)

Fonte: Autor, 2014

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental de misturas para cada condição de queima, ou seja, ciclo de 30 min a 950 °C, ciclo de 90 min a 950 °C, ciclo de 30 min a 1050 °C e ciclo de 90 min a 1050 °C, os resultados obtidos foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

A partir da tabela 18, os resultados de resistência mecânica à flexão para cada condição de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo que os resultados grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos, tabela 19:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pela análise de variância para a resistência mecânica à flexão em três pontos (tabela 19), percebe-se uma boa confiabilidade dos resultados para a função linear para este ciclo de

queima, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 94,5%.

O modelo linear tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 950 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função quadrática é de 99,1%.

O modelo quadrático tem maior significância estatística.

Ciclo de 30 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função linear é de 83,2%.

O modelo linear tem maior significância estatística mas o ajuste ao modelo é ruim ($R^2=0,40$).

Ciclo de 90 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para as funções linear e quadrática é menor que 75%. Desta forma, nenhum modelo tem significância estatística.

Desta forma, os resultados obtidos não foram analisados para os ciclos de 30 e 90 minutos na máxima temperatura de 1050 °C.

Tabela 19 - Análise de variância para a resistência mecânica à flexão em três pontos (MPa) para cada condição de queima.

Ciclos	Modelo	SQ	GL	MQ	SQ _e	GL _e	MQ _e	F	p	R ²
30 min 950 °C	Linear	75,5	2	37,8	58,7	7	8,39	4,50	0,055	0,56
	Quadrático	32,6	3	10,9	26,1	4	6,53	1,66	0,311	0,56
	Total	134,2	9	14,9						
90 min 950 °C	Linear	30,5	2	15,3	68,2	7	9,75	1,57	0,274	0,31
	Quadrático	63,5	3	21,2	4,72	4	1,18	17,9	0,009	0,95
	Total	98,7	9	11,0						
30 min 1050 °C	Linear	15,2	2	7,59	22,8	7	3,26	2,33	0,168	0,40
	Quadrático	12,2	3	4,07	10,6	4	2,66	1,53	0,336	0,72
	Total	38,0	9	4,22						
90 min 1050 °C	Linear	23,9	2	11,9	54,4	7	7,77	1,54	0,280	0,31
	Quadrático	26,8	3	8,94	27,6	4	6,89	1,30	0,390	0,65
	Total	78,2	9	8,69						

onde: SQ é a soma dos quadrados, GL os graus de liberdade, MQ as médias quadráticas, F o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade, R² o ajuste ao modelo. SQ_e, GL_e e MQ_e referem-se à soma dos quadrados, graus de liberdade e médias quadráticas dos erros.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a resistência mecânica à flexão em três pontos para os ciclos de queima de 30 e 90 min e para as máximas temperaturas de queima de 950 e 1050 °C foram representados graficamente como curva de nível, figura 50:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a argila que causa maior resistência mecânica à flexão para o ciclo de queima estudado é a VFoZA, e a que causa a menor resistência mecânica à flexão é a MAA.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado não é bom ($R^2=0,56$).

Ciclo de 90 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a mistura das argilas VFoZA, Taguá e MAA resulta na maior resistência mecânica à flexão.

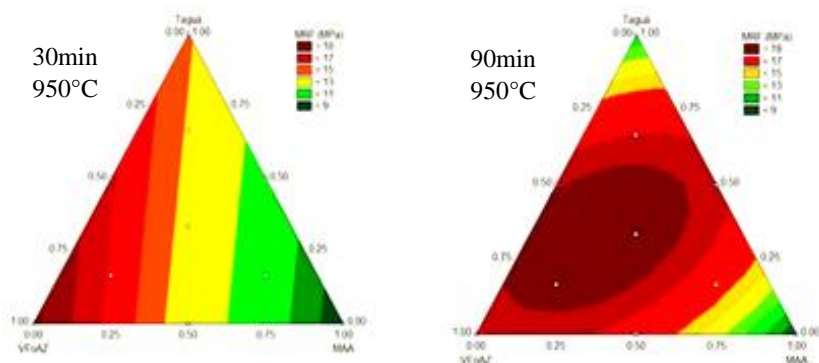
Os menores valores de resistência mecânica à flexão são obtidos para as argilas Taguá e MAA usadas individualmente.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é bom ($R^2=0,89$).

Ciclo de 30 min a 1050 °C: Não foi feita análise da resistência mecânica para este ciclo, pois apesar da significância estatística dos resultados da ANOVA, o ajuste ao modelo linear foi insatisfatório ($R^2=0,40$).

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Não foi feita análise da resistência mecânica à flexão para este ciclo, pois os resultados da ANOVA não apresentaram significância estatística.

Figura 50 - Curvas de nível para a resistência mecânica à flexão (MPa)

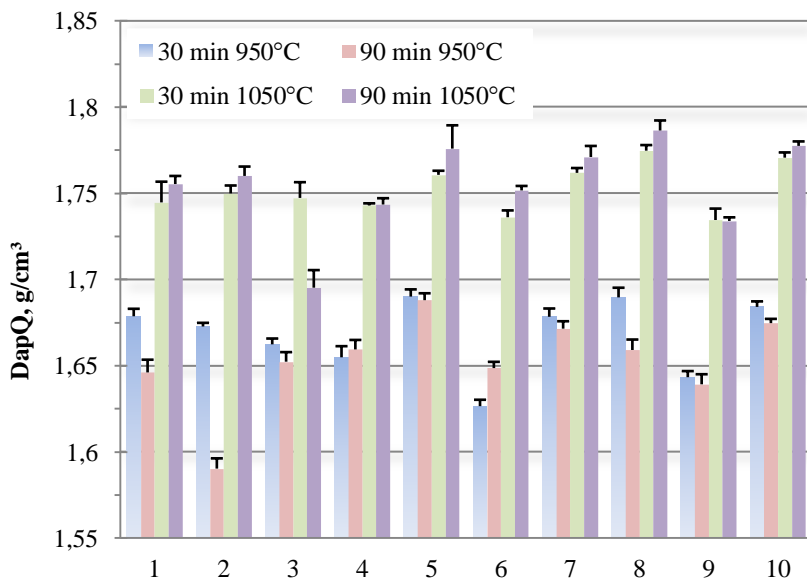


(Fonte: Autor, 2014)

5.3.4 Densidade Aparente (D_{apQ})

A figura 51 mostra os resultados de densidade aparente após a queima (D_{apQ}) para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados.

Figura 51 - Densidade aparente (g/cm^3) para os distintos ciclos de queima.



(Fonte: Autor, 2014)

A tabela 20 mostra os resultados para a densidade aparente para os ciclos de queima de 30 e 60 min, com temperatura de queima de 950 e 1050 °C.

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental de misturas para cada condição de queima, ou seja, ciclo de 30 min a 950°C, ciclo de 90 min a 950 °C, ciclo de 30 min a 1050 °C e ciclo de 90 min a 1050 °C.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise.

Tabela 20 - Planejamento experimental de misturas e resultados para a densidade aparente (g/cm^3) para cada condição de queima.

Form.	30/950	90/950	30/1050	90/1050
1	1,679 ($\pm 0,004$)	1,646 ($\pm 0,007$)	1,745 ($\pm 0,012$)	1,755 ($\pm 0,005$)
2	1,673 ($\pm 0,002$)	1,590 ($\pm 0,006$)	1,750 ($\pm 0,005$)	1,760 ($\pm 0,005$)
3	1,662 ($\pm 0,003$)	1,652 ($\pm 0,006$)	1,747 ($\pm 0,009$)	1,695 ($\pm 0,010$)
4	1,655 ($\pm 0,006$)	1,659 ($\pm 0,005$)	1,743 ($\pm 0,001$)	1,743 ($\pm 0,004$)
5	1,690 ($\pm 0,004$)	1,688 ($\pm 0,004$)	1,761 ($\pm 0,002$)	1,776 ($\pm 0,014$)
6	1,626 ($\pm 0,004$)	1,649 ($\pm 0,004$)	1,736 ($\pm 0,004$)	1,752 ($\pm 0,003$)
7	1,678 ($\pm 0,005$)	1,671 ($\pm 0,004$)	1,762 ($\pm 0,003$)	1,771 ($\pm 0,006$)
8	1,690 ($\pm 0,006$)	1,659 ($\pm 0,006$)	1,775 ($\pm 0,003$)	1,786 ($\pm 0,006$)
9	1,643 ($\pm 0,004$)	1,639 ($\pm 0,006$)	1,734 ($\pm 0,007$)	1,734 ($\pm 0,002$)
10	1,684 ($\pm 0,004$)	1,675 ($\pm 0,002$)	1,771 ($\pm 0,003$)	1,777 ($\pm 0,003$)

Fonte: Autor, 2014

A partir da tabela 20, os resultados para a densidade aparente para cada condição de queima foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo os resultados grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos, tabela 21:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pela análise de variância para a densidade aparente após a queima (tabela 21), percebe-se uma boa confiabilidade dos resultados para a função quadrática para este ciclo de queima, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 80,0%.

O modelo quadrático tem maior significância estatística.

Ciclo de 90 min a 950 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para a função quadrática é de 96,2%.

O modelo quadrático tem maior significância estatística.

Ciclo de 30 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para as funções linear e quadrática é menor que 75%. Desta forma, nenhum modelo tem significância estatística.

Ciclo de 90 min a 1050 °C: A confiabilidade dos resultados obtidos para as funções linear e quadrática é menor que 75%. Desta forma, nenhum modelo tem significância estatística.

Desta forma, os resultados obtidos não foram analisados para a máxima temperatura de queima de 1050 °C para os ciclos de 30 e 90 minutos.

A baixa confiabilidade para a densidade aparente para os ciclos de queima de 30 e 90 min a 1050 °C pode estar relacionada ao processamento e condições de ensaio.

Tabela 21 - Análise de variância para a densidade aparente (g/cm³) para cada condição de queima ($\times 10^{-3}$).

Ciclos	Modelo	SQ	GL	MQ	SQ _e	GL _e	MQ _e	F	p	R ²
30 min 950 °C	Linear	0,91	2	0,45	3,32	7	0,47	0,95	0,430	0,21
	Quadrático	2,16	3	0,72	1,16	4	0,29	2,49	0,200	0,73
	Total	4,23	9	0,47						
90 min 950 °C	Linear	4,44	2	2,22	2,38	7	0,34	6,53	0,025	0,65
	Quadrático	2,03	3	0,68	0,35	4	0,09	7,79	0,038	0,94
	Total	6,82	9	11,0						
30 min 1050 °C	Linear	0,53	2	0,27	4,12	7	0,59	0,45	0,654	0,11
	Quadrático	0,93	3	0,31	3,19	4	0,80	0,39	0,768	0,31
	Total	4,65	9	0,52						
90 min 1050 °C	Linear	0,47	2	0,24	3,97	7	0,57	0,42	0,675	0,11
	Quadrático	1,37	3	0,46	2,60	4	0,65	0,70	0,599	0,41
	Total	4,44	9	0,49						

onde: SQ é a soma dos quadrados, GL os graus de liberdade, MQ as médias quadráticas, F o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade, R² o ajuste ao modelo. SQ_e, GL_e e MQ_e referem-se à soma dos quadrados, graus de liberdade e médias quadráticas dos erros.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a densidade aparente para os ciclos de queima de 30 e 90 min e para as máximas temperaturas de queima de 950 e 1050 °C foram representados graficamente como curva de nível, figura 52:

Ciclo de 30 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a mistura das argilas Taguá e VFoZA resulta na maior densidade aparente para o ciclo de queima estudado e a mistura das argilas Taguá e MAA resulta na menor densidade aparente.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é razoável ($R^2=0,73$).

Ciclo de 90 min a 950 °C: Pelo gráfico percebe-se que a mistura das argilas VFoZA e Taguá resulta na maior densidade aparente.

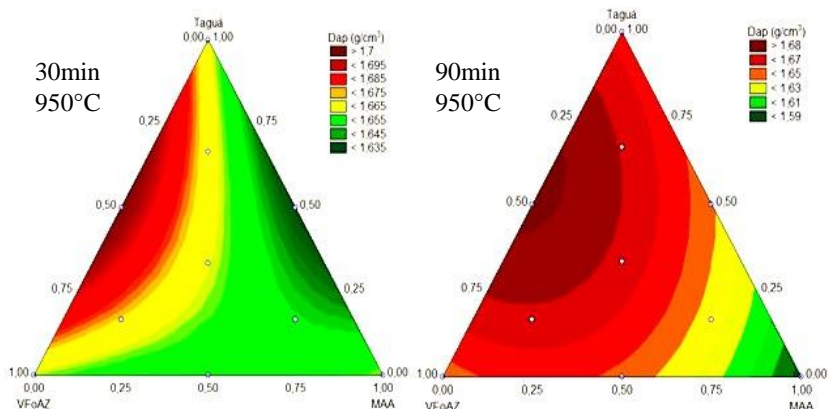
Os menores valores de densidade aparente são obtidos para a argila MAA usada individualmente.

O ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado é bom ($R^2=0,94$).

Ciclo de 30 min a 1050 °C: Não foi feita análise da densidade aparente para este ciclo, pois os resultados da ANOVA não apresentaram significância estatística.

Ciclo de 90 min a 1050 °C: Não foi feita análise da densidade aparente para este ciclo, pois os resultados da ANOVA não apresentaram significância estatística.

Figura 52 - Curvas de nível para a densidade aparente (g/cm^3)

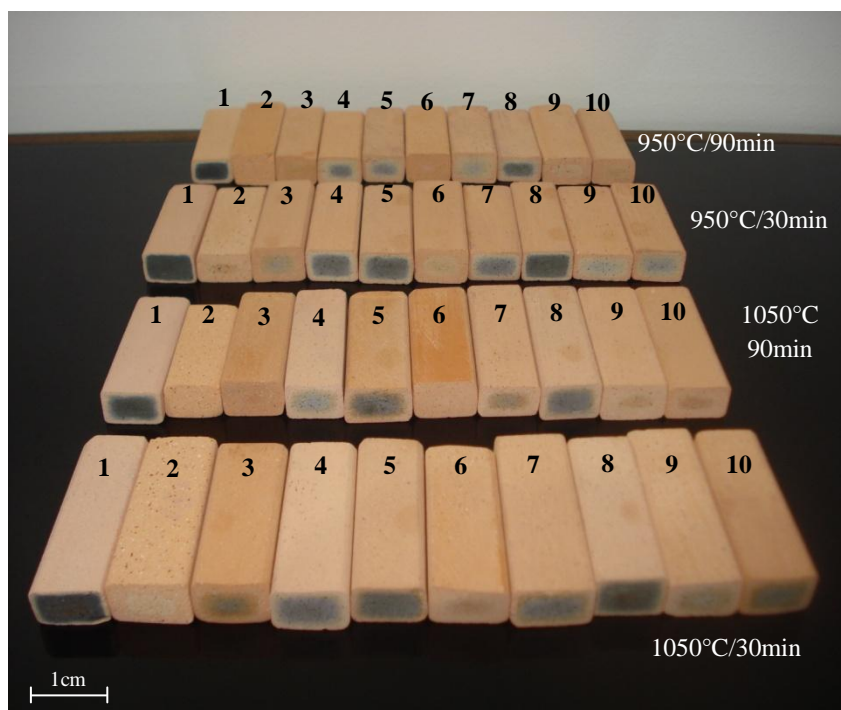


(Fonte: Autor, 2014)

5.3.5 Cor de Queima

A figura 53 mostra os corpos de prova relativos a todos os experimentos onde é possível observar uma boa homogeneidade quanto a cor de queima, mostrando também a superfície de fratura, onde é possível identificar a formação do efeito de coração negro em diversos experimentos.

Figura 53 - Corpos de prova queimados a 950°C/90min



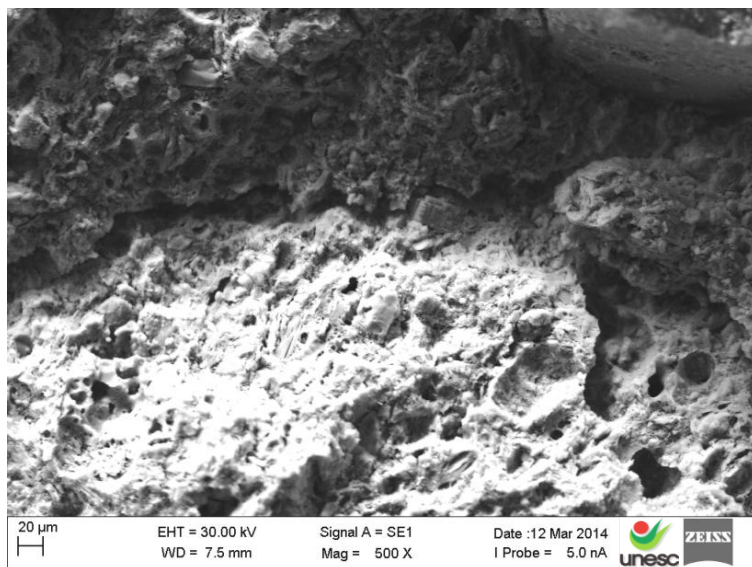
(Fonte: Autor, 2014)

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da microestrutura foram selecionadas amostras dos experimentos que apresentaram, pela análise estatística, as propriedades mais interessantes para utilização destas matérias-primas no processamento por monoqueima rápida.

As figuras 54 e 55 mostram micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova referentes às matérias-primas MAA e VFoAZ, onde a matéria-prima MAA apresenta microtrincas e maior porosidade, justificando sua maior absorção de água (AA) em todas as condições de queima.

Figura 54 - Micrografias da amostra da argila MAA (formulação 02) queimada a 950°C em ciclo de 90 min.

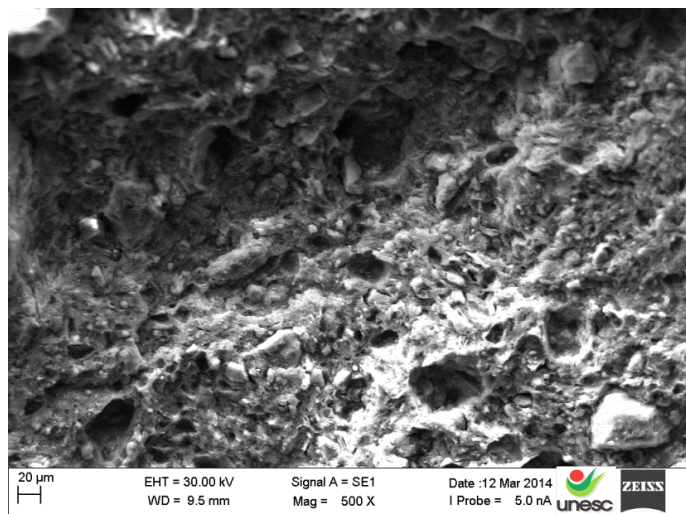


(Fonte: Autor, 2014)

A matéria-prima MAA apresentou menor resistência mecânica quando queimada a 950°C e maior resistência a 1050°C em um ciclo de queima de 30 min, condição que pode ser atribuída a uma maior densificação da argila durante a queima em maior temperatura e também à nucleação primária de mulita a partir de 1000°C (MAGLIANO, PANDOLFELLI, 2010).

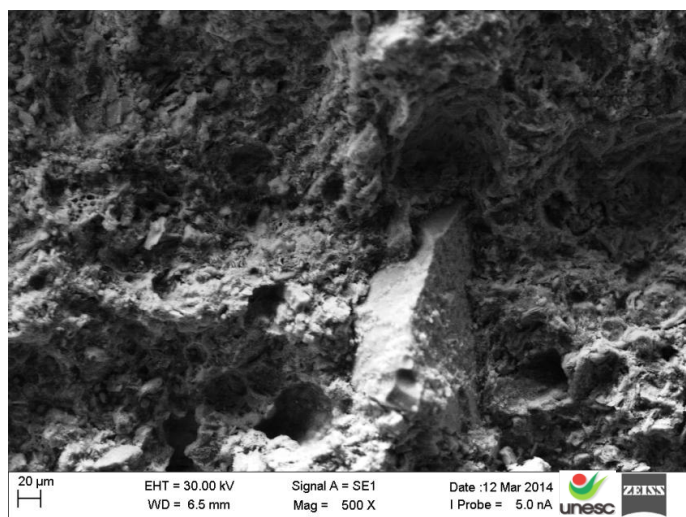
Os percentuais de Al_2O_3 e SiO_2 (FRX) e a presença de um pico exotérmico a 1000 °C (ATD) podem conferir para argila MAA maior resistência mecânica quando queimada acima de 1000 °C e resfriada mais rapidamente em relação a um ciclo de 90 min, mantendo assim a fases formadas que atuam como reforço na matriz.

Figura 55 - Micrografia da amostra da argila VFoAZ (formulação 01) queimada a 950°C em ciclo de 90 min.



(Fonte: Autor, 2014)

Figura 56 - Micrografia da amostra da formulação 7 queimada a 950°C em ciclo de 90 min.



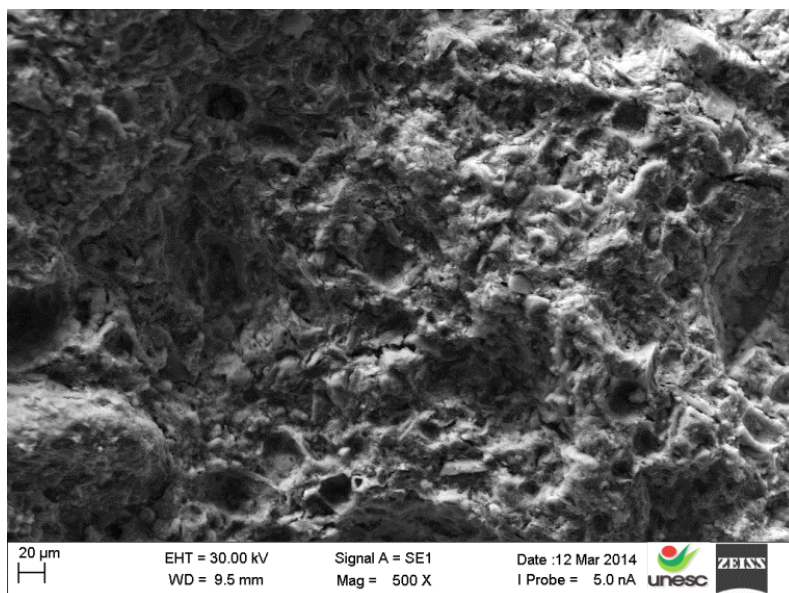
(Fonte: Autor, 2014)

Um evento de expansão seguido de retração que ocorre em torno de 900 a 1000 °C atribuído no estudo de Das (2005) à formação da fase espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando da avaliação de composições com argilas caulínicas e quartzosas, pode ser visto como um evento de sinterização deste material nesta temperatura, conferindo maior resistência mecânica quando o material é submetido a temperaturas acima de 1000 °C.

A argila VFoAZ (figura 55) apresenta maior quantidade de partículas residuais bem distribuídas e também porosidade, que poderia resultar em uma maior AA, o que não ocorre.

A porosidade pode estar relacionada às cavidades deixadas pelas partículas quando foram arrancadas da matriz no momento da fratura, pois a forma e o tamanho dos poros equivalem aos formatos e tamanhos das partículas ainda presentes na matriz cerâmica. O mesmo acontece com a formulação 7 (mistura das três argilas) queimada a 950°C em ciclo de 90 min (figura 56). Esta formulação apresenta maior resistência mecânica e uma microestrutura similar à argila MAA.

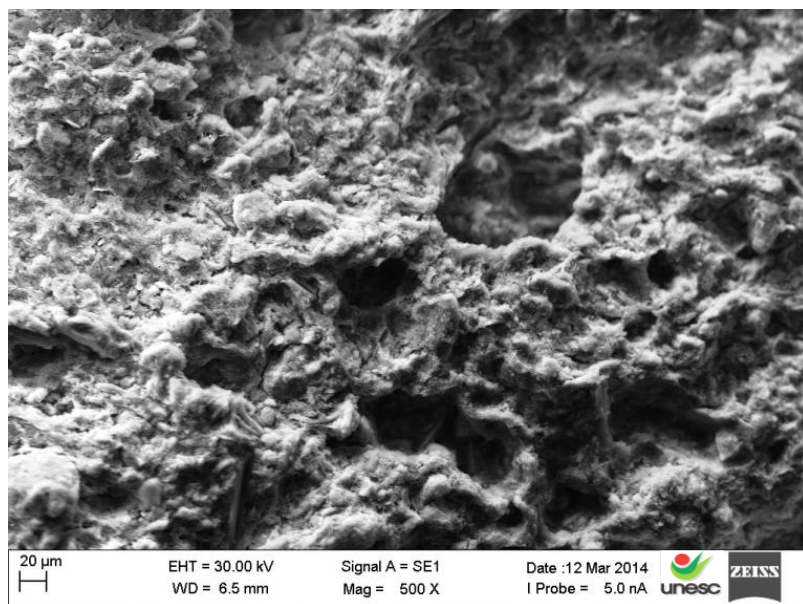
Figura 57 - Micrografia da amostra da formulação 5 queimada a 950°C em ciclo de 30 min.



(Fonte: Autor, 2014)

As microestruturas da formulação 5 (mistura das argilas VFoAZ e Taguá) queimada a 950°C em ciclo de 30 min e 6 (mistura das argilas MAA e Taguá) queimada a 1050°C em ciclo de 90 min (figuras 57 e 58) mostram que há uma relação inversa entre a densificação das amostras e o percentual de AA, em conformidade com os resultados da análise estatística, pois quanto menor a densidade aparente maior a absorção de água, sendo que a formulação 6 apresenta poros maiores em relação à formulação 5.

Figura 58 - Micrografia da formulação 6 queimada a 1050°C em ciclo de 90 min.



(Fonte: Autor, 2014)

A micrografia da formulação 6 (figura 58) apresenta uma morfologia similar à observada para a formulação 1 (figura 55) com relação à presença de poros, o que justifica o maior percentual de AA para ambas. Pode-se observar que não há a presença de microtrincas como ocorre para a formulação 1.

5.3.7 Avaliação Final das Propriedades

Com base nos resultados obtidos com os ensaios tecnológicos nas quatro condições de queima foi construída a tabela 22.

Tabela 22 - Adequação aos requisitos tecnológicos

Propriedades	950 °C / 90 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	950 °C / 30 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	1050 °C / 90 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	1050 °C / 30 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	0	0	0	x	0	0	0	0

Fonte: Autor, 2014.

A tabela 22 apresenta os padrões estabelecidos para os ensaios normatizados e padrões sugeridos em literatura para ensaios não normatizados, porém relevantes à qualidade do produto final.

É indicada a adequação ou não das formulações a estes parâmetros, representando-se por um x aqueles que atendem aos requisitos e com um 0 aqueles que não atendem.

A tabela 22 mostra que o único parâmetro restritivo ao uso de algumas formulações seria a presença de coração negro. Para a seleção das formulações nos diferentes ciclos de queima foram excluídas aquelas que apresentaram a formação de coração negro de forma bem definida e intensa.

Podem-se apontar duas situações, a 950 e 1050 °C com ciclo de 90 min, em que as formulações 2, 3, 6, 9 e 10 atendem a todos os requisitos, enquanto a 950 e 1050 °C com ciclo de 30 min o número de formulações se reduz a três em 950 °C, formulações 2, 3 e 6, e a duas em 1050 °C, formulações 2 e 6.

Assim, as formulações que atendem aos parâmetros relacionados ao ciclo de queima mais interessante economicamente, menor temperatura e tempo de ciclo de queima, 950 °C em ciclo de 30min, foram as formulações 2 (MAA), 3 (Taguá) e 6 (MAA + Taguá).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, cinco diferentes argilas da região sul de Santa Catarina foram avaliadas tecnicamente. Este estudo mostrou a importância de determinadas propriedades no processamento destas argilas por queima rápida.

A caracterização completa e individual das argilas inicialmente selecionadas para o estudo permitiu a seleção das argilas mais adequadas para processamento por extrusão seguido de queima rápida, permitindo assim a formulação das massas. Com relação às características individuais das argilas, as principais conclusões são:

- O sistema de pontuação criado para a avaliação e seleção de três das cinco argilas levou à seleção das argilas VFoAZ, MAA e Taguá, pois estas matérias-primas apresentaram as maiores pontuações, indicando um número maior de propriedades interessantes ao desenvolvimento da pesquisa.

- A determinação da plasticidade pelo método da indentação, tanto das argilas quanto das formulações, permitiu identificar quantitativamente o comportamento individual das argilas, bem como o teor mais adequado de umidade para processamento das formulações por extrusão, de 25%. O percentual foi escolhido na região de inflexão das curvas de plasticidade, região que apresentou menor força de indentação e menor percentual de umidade.

Além disso, a técnica de formulação de massas cerâmicas utilizando planejamento experimental de misturas (DoE) e análise de variância (ANOVA) a partir das argilas selecionadas mostrou-se uma ferramenta adequada para análise da viabilidade de utilização da monoqueima rápida para cerâmica vermelha extrudada. Com relação às características das formulações cerâmicas, as principais conclusões são:

- Com relação à retração linear após a queima, a argila MAA mostrou a menor retração em todas as condições de temperatura e patamar de queima, o que resulta em maior estabilidade dimensional das peças. A argila VFoAZ apresenta a maior retração em todas as condições, diminuindo assim a estabilidade dimensional durante a queima;

- A norma brasileira estabelece que a absorção de água para blocos de cerâmica vermelha deve estar compreendida entre 8 e 22%. Todas as formulações atenderam à norma. Porém, a argila VFoAZ apresenta menor absorção de água para temperatura de queima de 950°C nos dois patamares estudados, o que está em concordância com a maior retração de queima desta argila. Para 1050°C em ciclo de 30 minutos a

mistura das argilas VFoAZ e Taguá apresenta menor AA, porém os resultados apresentam menor confiabilidade.

-Os resultados de resistência mecânica, determinada pelo módulo de resistência à flexão das amostras, apresentam variação em função do ciclo de queima utilizado. A 950°C a maior resistência é obtida para a argila VFoAZ para o menor patamar de queima, sendo que para um patamar mais longo a maior resistência ocorre para a mistura das três argilas. A 1050°C em patamar curto o maior MRF é obtido para a argila MAA, em patamar longo o MRF é maior para a argila VFoAZ. Porém, a 1050°C a confiabilidade dos resultados é menor;

-Finalmente, com relação à densidade aparente após a queima, para todas as condições a confiabilidade dos resultados foi menor, sendo que para 1050°C os resultados não foram confiáveis. A 950°C a maior densidade é obtida para a mistura das argilas VFoAZ e Taguá, o que mostra a evolução do processo de sinterização durante a queima.

-As micrografias (MO) mostram a tendência de formação de coração negro para a argila VFoAZ, devido a seu maior teor de matéria orgânica. A microestrutura de todas as amostras (MEV) apresenta partículas dispersas e grande porosidade. Algumas trincas aparecem nas amostras com menor MRF ou onde a confiabilidade dos resultados foi menor.

Em geral, conforme apresentado na tabela 22, pode-se apontar as composições 2, 3, 6, 9 e 10, como as mais interessantes à utilização em processos de monoqueima rápida.

Desta forma, a monoqueima rápida pode ser utilizada para a obtenção de cerâmica vermelha processada por extrusão a partir de matérias-primas argilosas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC - **Associação Brasileira de Cerâmica**. Disponível em <http://www.abceram.gov.br>. Acesso em janeiro de 2013.

ANICER, Associação Nacional da Indústria Cerâmica. <http://WWW.anicer.com.br/index.asp?pg=institucional.asp&secao=3&categoria=60&selMenu=4>. Acessado em 02/03/2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1/2005**: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-2/2005**: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-3/2005**: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2005.

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOUCSI, F.; MHIRI, T. **Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia**. Artigo publicado no Journal of Materials Processing Technology. Ed. 209. Páginas 2812-2817. Laboratoire de l'Etat Solide, Faculté des Sciences de Sfax. Sfax, Tunisia, 2009. 6p.

BELTRAN, V.; BLASCO, A.; ESCARDINO, A.; NEGRE, F. **Formation of black core during the firing of floor and wall tiles**. Interceram. Ed. 3. p. 15, 1988.

BIFFI, G. **O grês porcelanato**: manual de fabricação e técnicas de emprego. São Paulo: Faenza Editrice, 2002. 262 p.

BOSELO, G. **Estudo para o reaproveitamento do resíduo gerado na preparação de massa de porcelanato**, 2008, p.62. Trabalho de conclusão de curso de tecnologia em cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

BOTEGA, J. **Utilização do Processo de Monoqueima Rápida para a Obtenção de Telhas de Cerâmica Vermelha**. Trabalho de conclusão

de curso de tecnologia em cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. 2009.

CALLISTER, Jr.; William, D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**, 7ª Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2008. 707 p.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data**, Wiley: New York, 1990. In: COSCIONE, A.R., O Modelamento Estatístico de Misturas: Experimento Tutorial Usando Voltametria de Redissolução Anódica; Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas - SP, Revista Química Nova, Vol. 28 Nº 6, 2005. 7 p.

CORNELL, J. A. **Tecnhometrics**, 1973, 15, 437. In: COSCIONE, A.R., O Modelamento Estatístico de Misturas: Experimento Tutorial Usando Voltametria de Redissolução Anódica; Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas - SP, Revista Química Nova, Vol. 28 Nº 6, 2005. 7 p.

CUNHA, Y. M. de. **Aspectos da Paisagem Oleira de Morro da Fumaça (SC)**. Florianópolis: dissertação de mestrado, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Curso de Mestrado em Geografia, UFSC, 2002. 249 p.

CONSTANTINO, D. R. P. **Desenvolvimento de um Protótipo para Determinar o Índice de Plasticidade por Força de Indentação**. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense - Unesc, 2007. 79p.

CTGÁS. **Projeto Cerâmicas – Indústria Cerâmica Santa Rosa: relatório de teste**. Natal: Centro de Tecnologia do Gás, 1998.

DAL BÓ, M.; NEVES, W.N.; AMARAL, S. **Substituição do Mercúrio por Água na Determinação da Densidade Aparente do Suporte Cerâmico Cru**. Artigo publicado na revista Cerâmica Industrial. Vol.7, nº 2. Páginas 42-46. Criciúma-SC, Brasil, 2002. 5P.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Coração negro em revestimentos cerâmicos: principais causas e**

possíveis soluções. Artigo publicado na revista Cerâmica Industrial. Vol. 6, nº 2. Criciúma-SC, Brasil, 2001. 5P.

DAS, S. K.; DANA, K.; SINGH, N.; SARKAR, R. **Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science. Ed. 29. Páginas 137-143. Central Glass and Ceramic Research Institute. Kolkata, India, 2005. 7p.

DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural.** Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, Brasil, 2007. 138p.

DUTRA, R. P. S.; VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; MARTINELLI A. E.; PASKOCIMAS C. A. **Estudo comparativo da queima rápida com a queima tradicional nas propriedades de materiais cerâmicos de base argilosa.** Artigo publicado na revista Cerâmica, ed. 55. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PPgCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal - RN, 2009. 6 p.

FACINCANI, E. **Tecnologia Cerâmica: Cerâmica Estrutural.** Tradução de Géol Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002. 276 p.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. **Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com ureia.** Artigo publicado na revista Química Nova, São Paulo, v. 24, nº 6, p. 761-767, 2001. 7p.

GEREMIAS, M.L. **Caracterização das argilas da bacia do Paraná, no sul de Santa Catarina, para uso na fabricação de piso cerâmico.** Tese (Doutorado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003. 225 p.

GOMES, C. F.; **Argilas. O que são e para que servem,** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986. 457p.

HOSNY, Z; ZIYAN, A. **Convective Heat Transfer From Different Brick Arrangements in Tunnel Kilns.** Artigo publicado no periodic

Applied Thermal Engineering, ed. 24, ppáginas 171-191. Mchanical Power Engineering Department, Faculty of Engineering, Cairo, Egypt. 2004. 20p.

IPT, Manual de Procedimentos para a Indústria de Cerâmica Vermelha. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 1986.

JORDAN, M.M.; MONTERO, M. A.; MESEGUER, S.; SANFELIU, T. **Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending streghth and porosity of ceramic tile bodies.** Artigo publicado no periódico Aplied Clay Science, ed. 42, páginas 266-271. Department of Agrochemistry and Environment, University Miguel Hernández. Elche, Spain, 2008. 6p.

KAWAGUTI, W.M. **Estudo do Comportamento Térmico de Fornos Intermitentes Tipo "Paulistinha" Utilizados na Indústria de Cerâmica Vermelha.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis-SC, Brasil, 2004. 87 p.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics,** Wiley-Interscience, 2º ed, New York, 1976. 1032p.

LEE, V.G.; YEH, T.H. **Sintering Effects on the Development of Mechanical Properties of Fired Clay Ceramics.** Artigo publicado no periódico Materials Science & Engineering A, ed. 485, páginas 5-13. Department of Civil Engineering, National Chi Nan University, Puli, Nantou, Taiwan. 2008. 9p.

LIMAVERDE, J. A. **A Indústria de Cerâmica Vermelha no Nordeste.** Série: Estudos Sociais, v. 27. Banco do Nordeste do Brasil S.A., Fortaleza - CE, Brasil, 1983. 320 p.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Mulitização em Refratários Utilizando Diferentes Fontes Precursoras - Revisão.** Artigo publicado na revista Cerâmica, ed. 56, páginas 368-375. Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos-SP, Brasil. 2010. 8p.

MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; ZARGOUNI, F. **The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: Optimization of ceramic properties.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science. Ed. 42. Páginas 125-129. Departement de Géologie, Faculté des Sciences de Tunis. Belvédère, Tunis, Tunisia, 2008. 5p.

MANOHARAN, C.; SUTHARSAN, P.; DHANAPANDIAN, S.; VENKATACHALAPATHY, R.; ASANULLA, M. R. **Analysis of temperature effect on ceramic brick production from alluvial deposits, Tamilnadu, India.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science. Ed. 54. Páginas 20-25. Department of Physics, Annamalai University. Tamilnadu, India, 2011. 6p.

MÁS, E. **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha.** São Paulo, SP, Brasil, Polo Produções, 2003. 191p.

MÁS, E. **A Queima Cerâmica Forno a Forno.** São Paulo, SP, Brasil, Polo Produções, 2005, 99p.

MODESTO, C. de O.; BERNARDIN, A. M. **Determination of Clay Plasticity: Indentation Method Versus Pfefferkorn Method.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science ed. 40. Instituto Maximiliano Gaidzinski, Cocal do Sul, SC, Brasil, 2008. 5p.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. **Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goyatazes, Brasil.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science. Ed. 27. Páginas 229-234. Advanced Materials Laboratory - LAMAV, State University of the North Fluminense - UENF. Campos dos Goyatacazes-RJ, Brazil, 2004. 5p.

NETO, B. de B.; SCARMÍNIO I. S.; BRUNS R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria,** 2 ed. Editora Unicamp, Campinas-SP, 2001, 401 p.

NGUN, B. K.; MOHAMAD, H.; SULAIMAN, S. K.; OKADA, K.; AHMAD, Z. A. **Some ceramic properties of clays from central Cambodia.** Artigo publicado no periódico Applied Clay Science. 53(1): 33-41. School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, Nibong Tebal, Penang, Malaysia. 2011. 9p.

OTI, J. E.; KINUTHIA J. M.; BAI, J. **Design thermal values for unfired clay bricks**, artigo publicado no periódico Materials and Design ed. 31 (2010) 104–112. Civil Engineering Research Unit, Department of Engineering, Faculty of Advanced Technology, University of Glamorgan, Pontypridd-UK, 2009, 9 p.

RAUT S. P.; RALEGAONKAR R. V.; MADAVGANE S. A. **Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks**. Artigo publicado no periódico Construction and Building Materials. Ed. 25. Páginas 4037-4042. Department of Civil Engineering, VNIT, Nagpur, India, Department of Chemical Engineering, VNIT. Nagpur, India, 2011, 6p.

ROVERI, C. D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. **Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP**. Artigo publicado na revista Cerâmica. Ed. 53. Páginas 436-441. Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP. Rio Claro-SP, Brasil, 2007. 6p.

SALEHI, M.; SALEM, A. **Effect of moisture content on extrusion process of kaolinitic-ilitic Clay in manufacturing of ceramic Raschig ring**. Artigo publicado no Journal of Materials Processing Technology. Ed. 200. Páginas 232-237. Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology. Tabriz, Iran, 2008. 6p.

SECTEME. **Diagnóstico do setor de cerâmica vermelha em Santa Catarina**. Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, das Minas e Energia, Florianópolis-SC, Brasil, 1990. 76p.

SANTOS, G. M. dos. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis-SC, Brasil, 2001. 113p.

SANTOS, I. M. G.; SILVA, J. M.; TRINDADE, M. F. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E. **Efeito da adição de rejeito na redução de coração negro em cerâmicas**

vermelhas. Artigo publicado na revista Cerâmica. Ed. 51. Páginas 144-150. Laboratório de Termoquímica e Materiais - LTM, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, Brasil, 2005. 7p.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2 ed. Editora Edgard Blücher, São Paulo 1992. v1. 499 p.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2 ed. Editora Edgard Blücher, São Paulo 1992. v3. 408 p

SCHAAN, D. P.; MARTINS, C. P. **Muito além dos campos: arqueologia e história na Amazônia Marajoara.** 1 ed. Gknoronha, Belém, 2010. 200 p.

SCHNEIDER, K. T. A. **A indústria cerâmica e o desenvolvimento em Cocal.** Criciúma: FUCRI, Monografia (Especialização em História do Brasil), Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 1987. 37 p.

SEBRAE / ESPM - Serviço de Apoio as Micro e Pequenas Empresas. **Estudos de Mercado, Cerâmica Vermelha para Construção: Telhas, Tijolos e Tubos,** 2008. 95 p. Disponível em: [http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/C5B4284E12896289832574C1004E55DA/\\$File/NT00038DAA.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/C5B4284E12896289832574C1004E55DA/$File/NT00038DAA.pdf). Acesso em: 02 janeiro de 2013.

SILVA, J. E. de O. **Desenvolvimento de cerâmica vermelha utilizando rejeitos da construção civil.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, Brasil, 2007. 74p.

TUBINO, L. C. B.; BORBA, P. SENAI-RS / Centro de Educação Profissional Senai Nilo Bettanin. **DOSSIÊ TÉCNICO: Etapas do Processo Cerâmico e sua Influência no Produto Final - massa, extrusão, secagem e queima.** Esteio - Rio Grande do Sul, 2006, 18 p. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossietechnico/downloadsDT/NDI>>. Acesso em: 21 janeiro de 2013.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. **Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - Rio de Janeiro.** Artigo publicado na revista Cerâmica, v. 46, nº 297, páginas 15-18. Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 2000. 4p.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N. **Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot.** Artigo publicado na revista Cerâmica Industrial. Vol. 8 nº2. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, Laboratório de Materiais Avançados-LAMAV. Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil. 2003. 5p.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO S. N. **Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production.** Artigo publicado no periódico Construction and Building Materials. Ed. 21. Páginas 1754–1759. State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Advanced Materials Laboratory – LAMAV. Campos dos Goytacazes-RJ, Brazil. 2007. 6p.

VIEIRA, C. M. F.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO S. N. **Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil.** Artigo publicado no periódico Construction and Building Materials. Ed. 22. Páginas 781–787. State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Advanced Materials Laboratory – LAMAV. Campos dos Goytacazes, Brazil. 2008. 7p.

WOLFF, E. **O Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits, e Lama de Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Escola de Engenharia, Belo Horizonte-MG, 2008, 188 p.